

# Zeitschrift für angewandte Physik einschließlich Nukleonik

EUNTER BAND

JANUAR 1957

HEFT 1

## Zylinderreflexionsklystron mit Lechersystem als Schwingungskreis

Von JOACHIM KOCH

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. August 1956)

### 1. Einleitung

Gegen Ende des ersten Weltkrieges entdeckte BARKHAUSEN bei Untersuchungen von Trioden in Zylinderform mit negativ aufgeladener Anode hochfrequente Schwingungen, ohne den Mechanismus dieser Schwingungen erklären zu können. Erst etwa 10 Jahre später wurde diese Erklärung durch eine verhältnismäßig schwierige Theorie von H. G. MÖLLER, die das Prinzip der Phasenfokussierung zur Grundlage hatte, gegeben. Die Amerikaner R. H. VARIAN und S. F. VARIAN [7] gingen vom Prinzip der Phasenfokussierung aus und konstruierten im Jahre 1939 eine ziemlich komplizierte Röhre mit getrenntem Steuer-, Lauf- und Auskoppelraum; die Theorie dazu war dagegen recht einfach. Da bei Fremdsteuerung ein großer Verstärkungsgewinn erwünscht war, wurde ein langer Laufraum benötigt, d. h. ein langes, feldfreies Rohr, durch das ein scharf gebündelter Elektronenstrahl geschickt wurde. Sollte die Röhre, für die die Bezeichnung „Klystron“ eingeführt wurde, als Generator benutzt werden, mußten Steuer- und Auskoppelraum, die voneinander getrennte Schwingungskreise darstellten, durch eine Rückkopplungsleitung verbunden werden. Der Wirkungsgrad dieser Klystrons betrug nach einer Theorie von WEBSTER [8] in der Grundschwingung maximal 58,2%.

Die einfache Konstruktion der BARKHAUSENSchen Röhre lag also in der Identität von Steuer-, Lauf- und Auskoppelraum, außerdem war die allseitige Elektronenströmung von der Kathode in der Mitte der Röhre sehr vorteilhaft (großer Strom). Die amerikanische Röhre hatte außer ihrem komplizierten Aufbau noch den Nachteil, daß die von der Kathode emittierten Elektronen zu einem engen Strahl gebündelt werden mußten, so daß der für den Schwingungsmechanismus zur Verfügung stehende Strom nicht allzu groß werden konnte. Um der Forderung nach einfacherem Bau zu genügen, wurden die Reflexionsklystrons eingeführt, bei denen Steuer- und Auskoppelraum wieder vereinigt waren, der von diesem getrennte Laufraum sowie der Elektronenstrahl mit seinem geringen Strom jedoch beibehalten wurden.

Das in vorliegender Arbeit beschriebene Zylinderreflexionsklystron stellt eine weitere Rückkehr zur ursprünglichen BARKHAUSENSchen Form dar, bei der die Zylinderform wieder aufgegriffen und mit einer von der Kathode ausgehenden, allseitigen Elektronenströmung gearbeitet wird. Der Steuer- und Auskoppelraum bleibt aber auch hier vom Laufraum getrennt. Der Schwingungskreis, der gleichzeitig ein Rohrlechersystem darstellt, kann mittels geeigneter Glasdurchschmelzungen nach außen geführt und dort stufenlos in einem sehr großen Frequenzbereich abgestimmt

werden, während bei den bisherigen Klystrons eine Abstimmung durch mechanische Deformation des Schwingungskreises innerhalb der Röhre erfolgen muß und nur wenige Prozent ausmacht; in noch geringerem Umfange ist sie auch elektrisch möglich. Ein weiterer Vorteil der neuen Röhre besteht darin, daß bei ihr durch geeignete elektronenoptische Maßnahmen das Auskoppelfeld stärker gestaltet ist als das Steuerfeld (verbesserter Wirkungsgrad).

### 2. Prinzipielle Ausführung der Röhre und Gestaltung des Lechersystems

Die neue Röhre besteht im wesentlichen aus der in der Mitte der Röhre zentrisch angeordneten, langen, zylindrischen Kathode, einem sie umgebenden elektronenoptischen System (WEHNELTbleche oder -stäbe, die schwach negativ oder positiv aufgeladen werden), dem mit Schlitten versehenen Rohrlechersystem und den Reflektoren, die hinter den Schlitten des Rohrlechersystems angebracht sind. Durch die WEHNELTstäbe oder -bleche soll erreicht werden, daß ein möglichst hoher Prozentsatz der von der Kathode emittierten Elektronen die Schlitz des Rohrlechersystems durchsetzt und in den Reflektorraum gelangt, wobei jedoch verlangt werden muß, daß der Gesamtstrom nicht allzu schwach wird. Die Elektronen sollen aus dem Reflektorraum zurückkehren, die Schlitz des äußeren Lechersystems nochmals in umgekehrter Richtung durchfliegen und auf dem Innenring des Rohrlechersystems landen.

Zwischen dem Innen- und Außenrohr des Lechersystems möge bereits eine hochfrequente Wechselspannung liegen, d. h., das Lechersystem schwinde bereits mit kleiner Amplitude, wenn die Elektronen die Schlitz auf dem Hinweg zum Reflektorraum passieren; sie erhalten dabei also eine Geschwindigkeitsmodulation. Im Reflektorraum (Laufraum) können die langsamen Elektronen (kleine Laufzeit<sup>1</sup>) die schnellen (große Laufzeit) einholen, und so entsteht aus dem geschwindigkeitsmodulierten Elektronenstrahl ein intensitätsmodulierter, der bei seiner Rückkehr durch die Schlitz in richtiger Phasenlage die Schwingungen des Lechersystems verstärken bzw. aufbauen kann (Prinzip der Phasenfokussierung).

Bei dem im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg gebauten Modell sind an dem Rohrlechersystem 8 Schlitz angebracht. Folglich werden je 8 WEHNELTstäbe oder -bleche und Reflektoren benötigt. Es wäre auch möglich, weniger Schlitz und entsprechend weniger WEHNELTstäbe oder -bleche anzubringen, wodurch man zwar den von der Kathode

<sup>1</sup> Ein mit kleiner Geschwindigkeit hochgeworfener Stein kehrt schnell zurück.







## Bedingung

$$\frac{U_{\text{Steuer}}}{2U} = \frac{1,8}{\varphi},$$

er, da günstigste Energieauskopplung bei

$$U_{\text{Auskoppl}} = U$$

ertrifft, findet,

$$\frac{U_{\text{Steuer}}}{U_{\text{Auskoppl}}} = \frac{3,6}{\varphi}$$

erfüllt ist.

Hierin bedeuten:

$U_{\text{Steuer}}$  = Wechselspannung, mit der die Steuerung erfolgt.

$U_{\text{Auskoppl}}$  = Wechselspannung, mit der die Auskopplung erfolgt.

= Gleichspannung, die zwischen der Kathode und dem Sattelpunkt der Potentiallinien in der Mitte der Schlitzes (vgl. Abb. 3) liegt.

= Laufwinkel. Ihn erhält man aus der Beziehung  $\varphi = \frac{2l}{v} \omega$ , wo  $l$  die Bahnlänge der Elektronen,  $v$  ihre Geschwindigkeit im oben erwähnten Sattelpunkt und  $\omega$  die Kreisfrequenz bedeuten. Sollen Schwingungen stattfinden, muß aber gleichzeitig die Phasenbedingung  $\varphi = \frac{\pi}{2} (4n - 1)$  erfüllt sein ( $n = 1, 2, 3, \dots$  = Schwingbereiche).

Für den Schwingbereich  $n = 1$  ( $\varphi = 4,7$ ) würde sich

$$\frac{U_{\text{Steuer}}}{U_{\text{Auskoppl}}} = 0,765$$

für den Schwingbereich  $n = 2$  ( $\varphi = 11,0$ )

$$\frac{U_{\text{Steuer}}}{U_{\text{Auskoppl}}} = 0,327$$

ergehen. Bei den bisherigen Reflexionsklystrons ist aber praktisch stets

$$\frac{U_{\text{Steuer}}}{U_{\text{Auskoppl}}} = 1,$$

wodurch sich der maximal erreichbare Wirkungsgrad von 58,2% (vgl. [8]) auf  $58,2 \cdot \frac{2 \cdot 1,8}{\varphi}$  vermindert, d. h. für  $n = 1$  ( $\varphi = 4,7$ ) auf 44,5%, für  $n = 2$  ( $\varphi = 11,0$ ) auf 19,0%.

Um diese Herabsetzung des Wirkungsgrades zu vermeiden, müßte also  $\frac{U_{\text{Steuer}}}{U_{\text{Auskoppl}}}$  je nach dem Schwingbereich, mit dem gearbeitet werden soll, einen der oben angegebenen Werte haben. Daher ist es zweckmäßig, den Schwingbereich vor dem Bau der Röhre festzulegen und die Schlitzes und Rippen so zu gestalten, daß  $\frac{U_{\text{Steuer}}}{U_{\text{Auskoppl}}}$  einem dem jeweiligen Schwingbereich angepaßten Wert entspricht. Bei dem erwähnten Versuchsmodell wurde  $\frac{U_{\text{Steuer}}}{U_{\text{Auskoppl}}}$  etwa dem Schwingbereich 1 entsprechend gewählt.

## 3. Vorarbeiten zur Festlegung der Elektronenoptik (WEHNELTANORDNUNG)

Wie bereits zu Beginn des letzten Abschnittes erwähnt wurde, soll durch die jetzt zu besprechende WEHNELTANORDNUNG erreicht werden, daß ein möglichst

großer Prozentsatz der von der Kathode emittierten Elektronen in die Schlitzes des Rohrlechersystems fliegt, ohne daß der Gesamtstrom zu klein wird. Elektronen, die nicht in die Schlitzes fliegen, sondern sich unmittelbar nach ihrer Emission auf den Innenring des Rohrlechersystems setzen, sind für den Schwingungsvorgang verloren und stellen nur eine unerwünschte thermische Belastung der Röhre dar.

### a) Elektrolytischer Trog

Wir wollen nunmehr die geometrischen Dimensionen und die Lage der WEHNELTstäbe in der Röhre erörtern und dazu einige der im elektrolytischen Trog aufgenommenen Potentiallinienbilder diskutieren. Wir verwenden zunächst zylinderförmige WEHNELTstäbe und bringen sie verhältnismäßig nahe an den Innenring des Rohrlechersystems heran. Das Potentiallinienbild zeigt dann, daß auch bei negativer WEHNELTspannung ein so starkes Potentialgefälle rings um die Kathode herrscht, daß die Elektronen aus der Raumladung abgezogen werden. Diese Anordnung hat aber den Nachteil, daß die Elektronen bereits eine verhältnismäßig hohe Geschwindigkeit erreicht haben, wenn sie in die Nähe der WEHNELTstäbe gelangen. Infolgedessen können diejenigen von ihnen, die etwa in Richtung der WEHNELTstäbe laufen und unter deren Einwirkung eine starke seitliche Ablenkung erfahren, durch das zwischen WEHNELTstäben und Rohrlechersystem liegende Feld nur noch wenig in ihrer Richtung beeinflußt werden. Sie werden daher nach Durchlaufen dieses Feldes die Schlitzes des Rohrlechersystems außerordentlich schräg durchsetzen, oder, was noch wahrscheinlicher ist, auf dem Innenring des Rohrlechersystems landen und somit verloren sein. Aus diesem Grunde setzen wir die WEHNELTstäbe bei weiteren Potentiallinienaufnahmen näher an die Kathode heran und wählen sie etwas dünner, um den von der Kathode abgezogenen Strom nicht allzusehr zu schwächen. Die Potentiallinienbilder zeigen, daß bei negativ aufgeladenen WEHNELTstäben das Potentialgefälle in Kathodennähe wesentlich geringer ist als bei positiven. Das ist insofern von Vorteil, als die Elektronen beim Passieren der WEHNELTstäbe noch keine allzu große Geschwindigkeit haben; sie erhalten daher nur eine kleine seitliche Geschwindigkeitskomponente und werden durch das folgende starke radiale Feld die Schlitzes auch ziemlich radial durchsetzen. Es ist aber insofern ein Nachteil, daß bei weitem nicht alle emittierten Elektronen aus der Raumladung abgezogen werden. Bei der Anordnung mit positiven WEHNELTstäben verhält es sich umgekehrt; außerdem kommt hier als weiterer Nachteil hinzu, daß die positiven WEHNELTstäbe selbst einen gewissen Prozentsatz der emittierten Elektronen einfangen können.

Eine weitere Möglichkeit wäre, ein doppeltes System von WEHNELTstäben so anzubringen, daß sich zwischen der Kathode und jeder Rippe des Innenringes zwei hintereinanderstehende WEHNELTstäbe befinden. Diese sperren den Elektronenstrom bei negativer Aufladung zwar noch mehr, haben aber bei positiver Aufladung den Vorteil, daß die beim Passieren des ersten Kranzes der WEHNELTstäbe gewonnene starke seitliche Geschwindigkeitskomponente beim Durchlaufen des zweiten Kranzes wieder soweit abgeschwächt wird, daß die Elektronen die Schlitzes des Lechersystems ziemlich radial durchsetzen können. So wird



ein Elektron, das in einer Potential„rinne“ z. B. Richtung auf den ersten linken WEHNELTstab genommen hat, ein Stück nach rechts abgedrängt werden und in die Nähe des zweiten rechten WEHNELTstabes gelangen, ohne jedoch direkt auf ihn zuzulaufen. Hierdurch erhält das Elektron wieder eine kleine Geschwindigkeitskomponente nach links und wird durch das folgende Feld in den Schlitz hineingezogen.

Schließlich bleibt noch zu erwägen, von der Zylinderform der WEHNELTstäbe überhaupt abzugehen und sie durch dünne, radial von der Kathode weg-stehende Blechstreifen zu ersetzen. Das stellt in gewissem Sinne eine Weiterentwicklung der eben beschriebenen Anordnung dar, wenn man die zylinderförmigen WEHNELTstäbe des ersten und zweiten Kranzes als Begrenzung der Blechstreifen betrachten will. Bei negativer Aufladung der Bleche sollte sich eine sehr

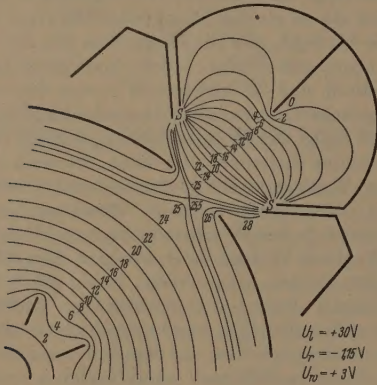


Abb. 3. Potentiallinienaufnahme mit schmalen Wehneltblechen (positiv aufgeladen).

Die Potentiallinienaufnahme zeigt nur einen Quadranten aus dem Schnitt durch die Röhre. Die Kathode ist im Verhältnis etwas zu groß dargestellt, um der Raumladung in der Röhre Rechnung zu tragen. Die Ziffern an den Potentiallinien bezeichnen die Spannungen gegen Kathode.

gute Bündelung der Elektronen ergeben, weil sie mit geringer Geschwindigkeit in die durch die Bleche erzeugte Potential„rinne“ hineingezogen und durch das folgende radiale Feld stark beschleunigt werden. Sie müßten daher genau in die Schlitz hineinlaufen. Leider wird aber wieder infolge des geringen Potentialgefälles in der Nähe der Kathode ein nicht unbeträchtlicher Teil der Elektronen in der Raumladung zurückbleiben (kleiner Durchgriff). Um diese ungünstige Wirkung der Bleche abzuschwächen, kann man sie wesentlich schmaler wählen. Das hat ferner den Vorteil, daß bei positiver Aufladung der WEHNELTbleche diese infolge ihrer geringeren geometrischen Ausdehnung auch von einer geringeren Anzahl von Elektronen getroffen werden. Wenn man die WEHNELTbleche (positiv aufgeladen) nahe genug an die Kathode heransetzt, wie Abb. 3 zeigt, kann man erreichen, daß trotz des größeren Potentialgefälles in Kathodennähe die Elektronen beim Passieren der WEHNELTbleche eine so geringe Geschwindigkeit haben, daß eine Fokussierung durch die WEHNELTbleche auf die gewünschte Weise stattfinden kann.

Wir haben somit erkannt, daß es viele Möglichkeiten gibt, die richtungsfokussierenden WEHNELTstäbe oder -bleche in die Röhre einzubauen und daß jede dieser Anordnungen Vor- und Nachteile hat. Bevor wir hiervon die endgültige Wahl treffen, müssen wir

den Lauf der Stahlkugeln im Gummimembranapparat bzw. den Lauf der Elektronen in einem Teilklystron untersuchen und die Anordnung mit maximaler Stromdurchgang durch die Schlitzte des Lechersystems auswählen. Es kann jedoch auf Grund der Potentiallinienaufnahmen im elektrolytischen Trochäon jetzt gesagt werden, daß eine restlos befriedigende, ideale Anordnung, die nur sämtliche Vorteile in sich vereint und gleichzeitig sämtliche Nachteile ausschließt, nicht zu erreichen ist.

#### b) Gummimembranapparat

Zur Veranschaulichung der Elektronenbahnen in Modell dient der Gummimembranapparat. Er besteht im wesentlichen aus einem stark und gleichmäßig in einem Holzrahmen vorgespannten, dünnen Gummistück, das auf eine größere Pertinaxscheibe aufgesetzt werden kann. Die Potentiale, die die Elektroden in Betriebszustand besitzen sollen, werden durch entsprechend lange Metallbleche, die, wie der Querschnitt der Röhre, aber in sechsfacher Vergrößerung angeordnet sind und auf das Gummistück drücken, dargestellt. Als Elektronenmodelle dienen kleine Stahlkugeln, die auf die Kathode gesetzt werden und von dort aus ihren Lauf beginnen. Die Bahnen der Stahlkugeln können aber stets nur als grobe Annäherung der Elektronenbahnen in der Röhre angesehen werden, da wegen der Unterlagenreibung und der von den Kugeln aufgenommenen Rotationsenergie (Kreisel-effekte) Bahnabweichungen auftreten.

Die in Abschnitt 3a beschriebenen Anordnungen werden mit dem Gummimembranapparat erprobt. Es werden jedoch nur Versuchsanordnungen mit negativ geladenen WEHNELTstäben oder -blechen (entsprechend langen Metallstäben oder -blechen) verwendet, da positive WEHNELTANordnungen in Wirklichkeit eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Elektronen aufnehmen würden, während die Stahlkugeln des Gummimembranapparates in keinem Fall an den entsprechenden Metallanordnungen haften bleiben. Bei Versuchen mit positiv geladenen WEHNELTstäben oder -blechen in Gummimembranapparat dürfte sich mithin ein sehr verfälschtes Bild ergeben. Wir sehen daher vor, ihnen ab, zumal wir später bei Versuchen mit dem Teilklystron noch Gelegenheit haben werden, positiv geladene WEHNELTANordnungen elektrisch zu prüfen.

Die in der Tabelle unten angegebenen Anordnungen werden daraufhin untersucht, ob die auf die Kathode gesetzten Stahlkugeln die Schlitzte des Rohrlechersystems durchlaufen oder nicht. Bei Verwendung von 100 Stahlkugeln nacheinander für jede Anordnung werden folgende Resultate erzielt:

Beschreibung	Zahl der durch die Schlitzte hindurchgelaufenen Stahlkugeln	Zahl der nicht durch die Schlitzte hindurchgelaufenen Stahlkugeln
Ein Kranz zylinderförmiger WEHNELTstäbe in Kathodennähe	74	26
Zwei Kränze zylinderförmiger WEHNELTstäbe	77	23
Breite WEHNELTstäbe in Kathodennähe	86	14
Schmale WEHNELTbleche in Kathodennähe	81	19

Diese Ergebnisse zeigen keine allzu großen Abweichungen voneinander, entsprechen aber ungefähr



Erwartungen, die wir auf Grund der Diskussion der Potentiallinienaufnahmen hegen konnten.

### c) Teilklystron

Das Teilklystron dient zur weiteren Prüfung der Elektronenoptik. Es besteht aus der Kathode, den wechselbaren WEHNELTstäben oder -blechen, dem geraden geschlitzten Rohr des Lechersystems und dem zylinderförmigen Auffänger. Das geschlitzte Rohr des Lechersystems und der Auffänger liegen auf positivem Potential, jedoch ist der Auffänger etwas höher vorgespannt (400 bzw. 500 V), um das Auftreten von Sekundärelektronen zu vermeiden. Die Elektronen, die durch die WEHNELTAnordnung gebündelt werden, durchlaufen die Schlitze des Innenringes und gelangen zum Auffänger. Ein gewisser Prozentsatz der emittierten Elektronen wird sich auf den geschlitzten Ring setzen, seine Größe soll durch die Versuche bestimmt werden.

Die bereits bei den Gummimembranapparatversuchen verwendeten Anordnungen der WEHNELTstäbe und -bleche werden nacheinander geprüft, wobei nun auch die Möglichkeit besteht, positiv vorgespannte WEHNELTAnordnungen zu untersuchen. Die Kathodentemperatur muß bei allen Versuchen möglichst konstant gehalten werden und gleich der bei den Hauptversuchen angewandten sein. Hierdurch wird gleiche Umladung in Kathodennähe erzielt und erreicht, daß die Elektronen stets von der gleichen Stelle (d. h. gleiche Entfernung von der Kathode) an beschleunigt werden (vgl. [1], S. 54). Die WEHNELTAnordnung ist nun der einzig veränderliche Parameter bei diesen Versuchen, so daß ein einwandfreier Vergleich der verschieden dimensionierten WEHNELTstäbe und -bleche möglich wird.

Um die mit dem Teilklystron erzielten Ergebnisse leicht mit denen des Gummimembranapparates vergleichen zu können, ist in Abb. 4 der Quotient

$$\frac{I_{\text{Auffänger}}}{I_{\text{Auffänger}} + I_{\text{Innenring}}},$$

also der Prozentsatz der durch die Schlitze des Innenringes auf den Auffänger geflogenen Elektronen, gegen die WEHNELTspannung aufgetragen. Damit man die Fokussierungseigenschaften der Anordnungen uneinträchtig erkennen kann, ist der Strom auf die WEHNELTstäbe und -bleche nicht berücksichtigt. Man sieht, daß für  $U_w \geq -0,5$  Volt die beste Fokussierung durch breite WEHNELTbleche erzielt wird. Am schlechtesten fokussieren die Anordnungen mit WEHNELTstäben, von denen die Anordnung mit zwei Kränzen noch ungünstiger ist als die mit nur einem Kranz, was eigentlich im Widerspruch zu den Ergebnissen der Gummimembranversuche steht. Eine mögliche Erklärung hierfür stützt sich auf die Tatsache, daß die Stäbe (dünne Wolframdrähte) sich außerordentlich schwer so straff ziehen lassen, daß sie an jeder Stelle der Röhre genau in der Mitte vor den Rippen des Innenringes stehen. Auf diese Weise können natürlich leicht die Potentialverhältnisse verändert und die Elektronen in ihrem Lauf beeinflusst werden. Im übrigen kann man — bei Berücksichtigung der dem Gummimembranmodell anhaftenden Ungenauigkeit — die Übereinstimmung der Ergebnisse des Teilklystrons mit denen des Gummimembranmodells als gut bezeichnen.

Anordnungen mit WEHNELTstäben erscheinen infolge ihrer aus der Tabelle von S. 4 und aus Abb. 4 ersichtlichen schlechteren Fokussierungseigenschaften für unsere Zwecke als wenig geeignet, und wir schließen sie deshalb von weiteren Betrachtungen aus, zumal die Messungen ferner zeigen, daß die Summe der auf den Auffänger und den Innenring fließenden Ströme keineswegs größer ist als bei Anordnungen mit schmalen WEHNELTblechen.

Infolgedessen bleibt uns nur die Wahl zwischen den Anordnungen mit breiten oder mit schmalen WEHNELTblechen. Obwohl breite WEHNELTbleche, wie aus Abb. 4 ersichtlich, von  $U_w \geq -0,5$  Volt an eine etwas bessere Fokussierung ergeben, zeigen die Strommessungen, daß die Summe Auffänger- und Innenringstrom bei Versuchen mit schmalen WEHNELTblechen um einen Faktor 2 bis 2,5 größer ist als bei breiten Blechen und zwar auch im Gebiet positiver WEHNELTspannungen. Aus diesem Grunde entscheiden wir uns für die schmalen WEHNELTbleche und werden an diese

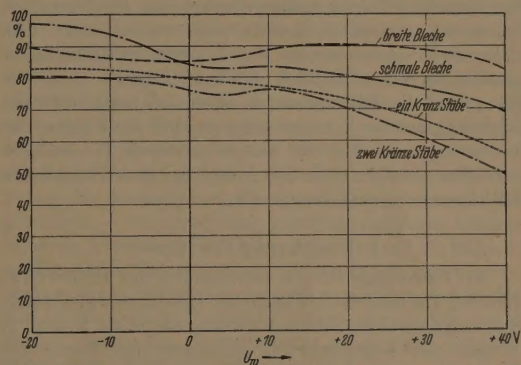


Abb. 4. Graphische Darstellung der mit dem Teilklystron erzielten Ergebnisse. Prozentsatz der die Schlitze durchfliegenden Elektronen als Funktion der WEHNELTspannung bei verschiedenen WEHNELTAnordnungen.

$U_{\text{Auffänger}} = 500$  V.  $U_{\text{Innenring}} = 400$  V.

bei den Hauptversuchen eine schwach positive Spannung legen, um einen möglichst großen Strom von der Kathode abzuziehen. Diese Spannung wird sich nach der jeweiligen Spannung am Lechersystem richten. Ihre Einstellung auf den optimalen Wert (d. h. größter Strom durch die Schlitze hindurch) läßt sich auf folgende einfache Weise ermöglichen: Nachdem bei einer beliebigen Spannung am Lechersystem und schwach positiver WEHNELTspannung Schwingungen gefunden sind, wird die WEHNELTspannung auf den Wert eingestellt, der die stärksten Schwingungen ergibt.

Abschließend sei noch auf die zunächst merkwürdig erscheinende Form der in Abb. 4 gezeigten Kurven hingewiesen, die bei ca.  $U_w = +10$  V ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum erkennen lassen. Bei negativer Spannung an den WEHNELTblechen fliegt zwischen den Blechen ein sehr dünner und schwacher Elektronenstrahl genau auf die Mitte der Schlitze zu. Die Fokussierung ist entsprechend sehr gut. Bei schwächerer negativer Spannung wird der Elektronenstrahl breiter, und der Prozentsatz der durch die Schlitze fliegenden Elektronen nimmt ab. Das kann man sich im einzelnen wie folgt vorstellen: Diejenigen Elektronen, die zunächst Richtung auf die WEHNELTbleche genommen haben, durchsetzen trotz des starken radialen Feldes hinter den WEHNELTblechen die Schlitze ein wenig schräg. Bei positiver werdender



WEHNELTspannung laufen die Elektronen tiefer in das inhomogene Feld in der Nähe der WEHNELTstäbe hinein und werden durch diese Inhomogenität trotz positiver werdender WEHNELTspannung stärker abgelenkt. Ihr „Überkreuzungspunkt“, also die Stelle, an der sie die Mittellinie überfliegen und die im Raum zwischen Innenring und Auffänger liegt, rückt ein wenig auf die Kathode zu, wenn die negative Spannung an den WEHNELTblechen geringer wird oder diese positiv vorgespannt werden. Dabei wird bei einer bestimmten WEHNELTspannung der Überkreuzungspunkt so liegen, daß die ihn durchfliegenden Elektronen gerade beim Durchsetzen der Schlitzte ihre maximale Abweichung von der Mittellinie haben. Es ist daher verständlich, wenn ein Teil dieser Elektronen die Rippen des Innenringes trifft und der Prozentsatz der durchfliegenden Elektronen geringer wird. Wenn sich der Überkreuzungspunkt infolge weiter positiver werdender WEHNELTstäbe oder -bleche noch mehr in Richtung auf die Kathode zu verlagert, wird auch die maximale Abweichung von der Mittellinie nicht mehr zwischen den Schlitzten des Innenringes, sondern bereits vorher stattfinden und daher der Prozentsatz der durchfliegenden Elektronen zunehmen, bis schließlich bei noch höherer positiver Spannung die Elektronen in einem so breiten Strahl Richtung auf die Schlitzte nehmen, daß die Rippen des Innenringes wieder von einem größeren Prozentsatz getroffen werden, d. h. der Anteil der durchfliegenden Elektronen nimmt erneut ab.

#### 4. Berechnung der Röhre

Als Grundlage für die Berechnung der Röhre (Kapazität, Induktivität, Frequenz, Resonanzwiderstand, Schwingungseinsatzstrom) dienen die Abb. 1 und 2. Wegen der komplizierten geometrischen Form des Rohrlechersystems wird die Frequenz nicht nach den sonst üblichen Lechersystemformeln, sondern als ein aus Induktivität und Kapazität bestehender Schwingungskreis berechnet.

Zur Ermittlung der Kapazität des geschlitzten Teils des Rohrlechersystems, die nicht berechnet werden kann, verwenden wir ein Modell dieses Teils im vergrößerten Maßstab, dessen Kapazität mit einem Kapazitätsmeßgerät gemessen wird. Auf diese Weise wird ermittelt, daß die Kapazität der halben Länge<sup>1</sup> des geschlitzten Teils des Lechersystems 4,87 pF beträgt. Dazu addieren wir noch die Kapazität des sich unmittelbar an den geschlitzten Mittelteil des Rohrlechersystems anschließenden Doppelzylinders der Länge  $l_2 + l_3 + l_4$ , während wir die Kapazität des Doppelzylinders der Länge  $l_1$  am oberen bzw. unteren Ende des Lechersystems unberücksichtigt lassen. Die Berechnung geschieht nach der Formel für Zylinderkondensatoren, wobei als etwa mittlere Radien  $r_{i2}$  und  $r_{a1}$  benutzt werden. Für die gesamte Kapazität erhält man daher:

$$C = 4,87 \text{ pF} + \frac{2\pi\epsilon_0}{2,303} \cdot \frac{l_2 + l_3 + l_4}{\log \frac{r_{a1}}{r_{i2}}} \\ = 4,87 + 2,43 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{1,50}{0,196} \cdot 10^{12} \text{ pF} \\ C = 6,73 \text{ pF}.$$

<sup>1</sup> Es darf nur die halbe Länge für die Berechnung verwendet werden, da bei Ermittlung der Induktivität auch nur mit einem nicht geschlitzten Teil des Lechersystems gerechnet wird.

Die Berechnung der Induktivität erfolgt nach Formel:

$$L = \frac{\mu_0}{2\pi} \left( l_1 \ln \frac{r_{a1}}{r_{i1}} + l_2 \ln \frac{r_{a1}}{r_{i2}} + l_3 \ln \frac{r_{a1}}{r_{i3}} + l_4 \ln \frac{r_{a4}}{r_{i3}} \right)$$

Die Induktivität des geschlitzten Teils wird nicht berücksichtigt. Die Ausrechnung ergibt:

$$L = 5,72 \cdot 10^{-9} \text{ Hy}.$$

Aus der Kapazität und Induktivität wird Frequenz wie folgt berechnet:

$$\omega^2 = \frac{1}{LC} = \frac{10^{21}}{6,73 \cdot 5,72} = 2,60 \cdot 10^{19} \text{ sec}^{-2} \\ \omega = 5,10 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1} \\ \nu = 0,812 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1} \\ \lambda = 36,9 \text{ cm}.$$

Zur Berechnung des Schwingungseinsatzstroms ist die genaue Kenntnis des Resonanz- und Steuergitterwiderstandes der Röhre erforderlich, die dadurch zunächst ermittelt werden müssen. Die Berechnung des Resonanzwiderstandes erfolgt nach der Formel

$$R = \frac{L}{2CR},$$

wobei der Faktor  $1/2$  angebracht werden muß, da ungeschlitzten Abschlußteile an den beiden Enden des Rohrlechersystems parallel geschaltet sind.

Der Widerstand  $R$  ergibt sich aus der Formel:

$$R = \frac{\sigma_{Cu}}{2\pi t_{Cu}} \left( \frac{l_1 + l_2 + l_3}{r_{a1}} + \frac{l_4}{r_{a4}} + \frac{l_1}{r_{i1}} + \frac{l_2}{r_{i2}} + \ln \frac{r_{a1}}{r_{i1}} \right. \\ \left. + \ln \frac{r_{i2}}{r_{i1}} + \ln \frac{r_{a1}}{r_{a4}} + \ln \frac{r_{i2}}{r_{i3}} \right) + \frac{\sigma_{Ni}}{2\pi t_{Ni}} \frac{l_3 + l_4}{r_{i3}}$$

$\sigma$  = spezifischer Widerstand,  $t$  = Eindringtiefe der berechneten Frequenz.

Der Widerstand des geschlitzten Teils des Rohrlechersystems ist nicht berücksichtigt. Die numerische Berechnung nach den in Abb. 2 mitgeteilten Maßen ergibt:

$$R = 1,256 \cdot 10^{-2} \Omega,$$

also für den Resonanzwiderstand:

$$R = \frac{1}{2} \frac{5,72 \cdot 10^{-9}}{6,73 \cdot 10^{-13} \cdot 1,256 \cdot 10^{-2}} = 3,39 \cdot 10^4 \Omega.$$

Der Steuerwiderstand  $R_{\text{Steuer}}$  wird wie folgt berechnet (vgl. [1], S. 171–172):

$$R_{\text{Steuer}} = \frac{16 U}{I_0 \varphi_0^3}.$$

In dieser Formel bedeuten:

$I_0$  = Von der Kathode emittierter Strom, der durch die Schlitzte des Rohrlechersystems in den Reflektorraum fließt, von dort zurückkehrt und in den inneren Ring des Rohrlechersystems gelangt. Wir setzen hier  $I_0 = 20 \cdot 10^{-3} \text{ A}$ , weil nach den Vorversuchen mit dem Teilklystron angenommen werden kann, daß bei normaler Heizung und der gewählten Spannung  $U$  etwa dieser Strom durch die Schlitzte fließt.

$U$  = Potentialdifferenz zwischen Kathode und Sattelpunkt innerhalb der Schlitzte. Wir wählen  $U = 500 \text{ V}$  (mittlerer Wert).

$\varphi_0 = \frac{b\omega}{v}$  = Laufwinkel innerhalb des Steuerraumes also in den Schlitzten zwischen Innen- und



Außenring des Rohrlechersystems.  $b$  bedeutet die entsprechende „Steuerstrecke“ (ca. 0,3 cm),  $v = 5,95 \cdot 10^7 \sqrt{U}$  die Elektronengeschwindigkeit innerhalb des Steuerraumes und  $\omega$  die Kreisfrequenz.

Eine einfache Umformung ergibt:

$$R_{\text{Steuer}} = \frac{5,66 \cdot 10^{16} U^2}{I_0 b^2 \omega^2}.$$

Damit erhält man:

$$R_{\text{Steuer}} = 3,02 \cdot 10^5 \Omega.$$

Für den sich nach der leicht abzuleitenden Formel

$$\frac{1}{R_{\text{ges}}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R_{\text{Steuer}}}$$

ebenen Gesamtwiderstand errechnet man:

$$R_{\text{ges}} = 3,05 \cdot 10^4 \Omega.$$

Der Schwingungseinsatzstrom wird nach der Formel:

$$I_0 \geq \frac{2U}{\varphi R_{\text{ges}}}$$

berechnet. Da, wie bereits am Ende des zweiten Abschnittes erwähnt wurde, das Steuerfeld kleiner als das Ankoppelfeld gemacht ist und außerdem die Elektronen infolge des innerhalb des Wechselfeldes gelegenen Umkehrpunktes nur etwa 80% des Wechselfeldes auf dem Hin- und Rückweg durchlaufen, muß an dieser Anschwingbedingung noch ein den Schwingungseinsatzstrom vergrößernder Korrekturfaktor anbracht werden, der nach einer überschläglichen

Berechnung für  $n = 1$  den Wert  $\frac{1}{0,44}$  und für  $n = 2$  den Wert  $\frac{1}{0,40}$  annimmt, wie in der Diplomarbeit von

Koch, Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg, näher ausgeführt ist. Damit ergibt sich für den Schwingungseinsatzstrom:

$$I_{0 \text{ Einsatz}} = \frac{2 \cdot 500}{4,7 \cdot 3,05 \cdot 10^4} \frac{1}{0,44} = 15,9 \cdot 10^{-3} \text{ A}$$

für den ersten Schwingbereich ( $n = 1, \varphi = 4,7$ ),

$$I_{0 \text{ Einsatz}} = \frac{2 \cdot 500}{11,0 \cdot 3,05 \cdot 10^4} \frac{1}{0,40} = 7,45 \cdot 10^{-3} \text{ A}$$

für den zweiten Schwingbereich ( $n = 2, \varphi = 11,0$ ).

## 5. Experimentelle Prüfung

### a) Wellenlänge

Die experimentelle Prüfung der Wellenlänge geschieht folgendermaßen:

Der kupferne Abschluß des Rohrlechersystems wird, wie Abb. 2 zeigt, durchbohrt und eine Antenne eingesetzt, die jedoch nicht abgestimmt zu sein braucht. Die Fläche, die die Antenne innerhalb des Rohrlechersystems umschließt, ist im Verhältnis zu den Dimensionen der Röhre sehr klein (ca. 0,2 cm<sup>2</sup>). Das bewirkt einerseits, daß die durch Auskopplung hervorgerufene Dämpfung gering bleibt, andererseits, daß die Antenne nur sehr wenig abstrahlt. Außerhalb des Rezipienten, in möglichst großer Nähe der Röhre, wird ein aus zwei parallelen Messingstangen bestehendes Lechersystem aufgestellt. An einem Ende sind die beiden Pole des Lechersystems durch einen Kristalldetektor verbunden, außerdem ist an jedem Pol eine kleine Antenne angelötet, die parallel zu der Antenne des Klystrons steht. Das andere Ende ist mit zwei Buchsen verbunden, an die das als Nachweisinstrument benutzte Galvanometer angeschlossen werden kann. Das Lechersystem wird durch eine bewegliche Kapazität (auf dem Lechersystem verschiebbarer Plattenkondensator) ab-

geschlossen. Die Stärke des Ausschlags am Galvanometer muß von der Stellung des Kondensators abhängig sein. So werden wir bei gleichbleibender Schwingungserregung maximalen Ausschlag erwarten, wenn der Abstand zwischen Kondensator und Detektor  $\lambda/4$  beträgt, dagegen minimalen Ausschlag bei einem Abstand von  $\lambda/2$ . Der auf diese Weise experimentell gefundene Wert beträgt  $\lambda = 36,0$  cm, und wir bemerken gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 36,9 cm.

### b) Schwingungseinsatzströme

Bei den anschließend zu beschreibenden Schwingversuchen werden etwas größere Werte als mittlere Schwingungseinsatzströme ( $I_0 = 25$  mA für  $n = 1$  und  $I_0 = 10$  mA für  $n = 2$ ) ermittelt als wir bei der Berechnung gefunden haben. Der Grund hierfür liegt darin, daß bei Berechnung des Widerstandes  $R$  die Übergangswiderstände zwischen den einzelnen Teilen des Rohrlechersystems (zwischen ungeschlitztem und geschlitztem Teil) nicht berücksichtigt werden können, weil sie rechnerisch praktisch nicht zu erfassen sind. Ein weiterer Grund dürfte in der mechanischen Ungenauigkeit der Schlitzte, Rippen, usw. liegen, die durch Verbiegung infolge thermischer Ausdehnung während des Betriebes entstehen kann. Ferner sei bemerkt, daß die Anregung sicher nicht exakt phasenrein ist. Schließlich ist, um keine nennenswerte zusätzliche Dämpfung des Rohrlechersystems zu erzielen, die Auskopplung der Energie — wie bereits beschrieben — so geringfügig gehalten, daß auch bei nur kleinem Ausschlag des Galvanometers auf verhältnismäßig starke Schwingungen in der Röhre geschlossen werden muß. Es ist also durchaus möglich, daß in der Röhre schon Schwingungen kleiner Amplitude stattfinden, wenn am Galvanometer noch kein deutlich sichtbarer Ausschlag wahrzunehmen ist.

### c) Schwingbereiche

Nach der Wellenlänge und dem Schwingungseinsatzstrom sollen nun die Spannungen am Lechersystem und am Reflektor, bei denen Schwingungen auftreten, mitgeteilt und die sich daraus ergebenden Laufzeiten und Schwingbereiche erläutert werden. Bei den unten aufgeführten Spannungen werden Schwingungen einwandfrei festgestellt (reproduzierbare Messungen), daneben sind die dazugehörigen Geschwindigkeiten, Bahnlängen, Laufzeiten und Schwingbereiche vermerkt. Die Laufzeiten können nicht nach der sonst bei Reflexionsklystrons häufig angewandten Formel

$$\tau = \frac{4a}{v}$$

( $a$  = Weg vom Steuerraum zum Umkehrpunkt)

berechnet werden, da diese Formel sich nur auf ein Feld mit ebenem oder zumindest annähernd ebenem Potentialverlauf bezieht. Die Bahnlänge  $l$  muß daher für jeden einzelnen Spannungswert ermittelt werden, was am einfachsten anhand der Potentiallinienaufnahme Abb. 3 auf S. 4 geschieht. Man kann auf Grund der dort angegebenen Potentiale ungefähr für jeden Spannungswert den Verlauf der Nulllinie, im Reflektorraum ermitteln, wobei darauf zu achten ist, daß die unten angegebenen Spannungen  $U_i$  die am Lechersystem liegenden Gleichspannungen sind. Diese Werte müssen also noch mit dem Faktor  $\frac{25,5}{30} = 0,85$  (vgl. Abb. 3) multipliziert werden, um



die Spannung  $U$  im Steuerraum zu erhalten, mit der alle weiteren Rechnungen durchzuführen sind. Nach Festlegung der Nulllinie wird die Bahnlänge annähernd ermittelt, indem man in Abb. 3 auf die angenommene Flugbahn einen biegsamen Draht oder Faden legt, dessen Länge ausgemessen werden kann und noch mit einem Maßstabfaktor zu multiplizieren ist. Daraus errechnet man die Laufzeit zu:

$$\tau = \frac{2l}{v}$$

Der Faktor 2 tritt auf, weil die Elektronen den Reflektorraum im zeitlichen Mittel mit halber Steuerungsgeschwindigkeit durchlaufen. Dies ist jedoch auch nur ungefähr richtig, da sie die Nulllinie und damit die Geschwindigkeit Null nur in einem Feld mit ebenem Potentialverlauf erreichen würden, dagegen in einem Feld mit dem in Abb. 3 gezeigten Potentialverlauf in mehr oder weniger ausgeprägtem Bogen vor der Nulllinie umkehren und somit die Geschwindigkeit Null nicht erzielen.

Folgende Werte werden gemessen bzw. errechnet:

$U_l$ (V)	$U_r$ (V)	$v \cdot 10^{-9}$ (cm/sec)	$l$ (cm)	$\tau \cdot 10^9$ (sec)	$n$ (ermittelt durch Vergleich mit der Tabelle unten)
340	— 5	1,01	1,325	2,62	3 ?
420	—22	1,125	1,075	1,92	2
470	—10	1,19	1,25	2,10	2
680	— 5	1,43	1,40	1,96	2
720	—22	1,47	1,15	1,465	2 ?
950	—85	1,69	0,835	0,99	1

Berechnet man dagegen die Flugzeit nach der Formel:

$$\tau = \frac{\pi}{2\omega} (4n - 1), \quad (n = \text{Schwingbereich}, \\ \varphi = \text{Laufwinkel})$$

die man aus der Phasenbedingung

$$\varphi = \frac{\pi}{2} (4n - 1)$$

gewinnt, so erhält man, wenn für  $\omega$  der experimentell gefundene Wert gesetzt wird:

$n$	$\varphi$	$\tau \cdot 10^9$ (sec)
1	4,71	0,90
2	11,0	2,10
3	17,28	3,30

Man sieht, daß beim 2., 3., 4. und 6. Wert obiger Tabelle hinreichend gute Übereinstimmung mit den Sollwerten besteht, daß aber beim 1. und 5. Wert erhebliche Abweichungen auftreten. Eine Erklärung hierfür kann man in der Möglichkeit sehen, daß Elektronen aus dem Reflektorraum durch die Schlitz des Innenringes zurückpendeln und erst dann von innen auf das Lechersystem fliegen, wobei ihre Bahnlänge  $l$  und Flugzeit  $\tau$  natürlich etwas größer als in obiger Tabelle angesetzt werden müssen; deshalb kann man annehmen, daß diese Schwingungen den in obiger Tabelle mit Fragezeichen versehenen Schwingbereichen zuzuordnen sind. Diese Erklärung wird noch dadurch gestützt, daß die Schwingungen in den Fällen 1 und 5 bedeutend schwächer sind als in den mit den Sollwerten übereinstimmenden. Auch auf das Entsprechend der Formel

$$\tau = \frac{2l}{v}$$

theoretisch erwartete Absinken von  $U_r$  mit wachsendem  $U_l$  beim 2., 3. und 4. Wert ( $n = 2$ ) sei hingewiesen.

Damit ist gezeigt, daß der experimentelle Befund, wohl der Wellenlänge, des Schwingungseinsatzstroms als auch der Schwingbereiche den theoretischen Erwartungen mit hinreichend guter Genauigkeit entspricht.

### Zusammenfassung

Vorliegende Arbeit beschreibt ein neuartiges Zylinderreflexionsklystron, das nicht mehr mit einem den, nur in eine bestimmte Richtung laufenden Elektronenstrahl, sondern mit einer allseitigen Elektronenströmung arbeitet, die von einer langen, zylindrischen Kathode ausgeht. Die Kathode sowie eine Anordnung positiv oder negativ vorgespannter Wehneltbleche, die die Elektronen auf die Lechersystemschrütze bündeln, befinden sich innerhalb eines geschlitzten Rohrlechersystems, das zugleich den Schwingungskreis sowie Steuer- und Auskoppelgitter darstellt. Hinter jedem Schlitz des Lechersystems ist ein Reflektor angebracht.

Auch das neue Klystron arbeitet nach dem bekannten Prinzip der Phasenfokussierung. Es ist wünschenswert, daß ein möglichst hoher Prozentsatz der emittierten Elektronen die Schlitz des Rohrlechersystems durchsetzt und am Schwingungsvorgang teilnimmt, ohne daß der Gesamtstrom zu klein wird. In der Erreichung dieses Zieles möglichen Wehneltanordnungen werden anhand von Potentiallinienannahmen im elektrolytischen Trog diskutiert und ein Gummimembranapparat und Teilklystron untersucht. Die Anordnung mit den am günstigsten erscheinenden Eigenschaften wird in das Klystron eingebaut.

Wellenlänge, Schwingungseinsatzströme und Schwingbereiche des neuen Klystrons werden berechnet und befinden sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Es erscheint möglich, weitere Formen des neuen Typus zu entwickeln, insbesondere ein Klystron, dessen Rohrlechersystem durch die Glaswände der Röhre geführt wird und von außen auf beliebige Frequenzen innerhalb eines größeren Bereiches stufenlos abgestimmt werden kann.

Diese Untersuchungen, die einen Teil einer Diplomarbeit bilden, wurden im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg ausgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. RAETHER, und Herrn Prof. Dr. H. G. MÖLLER danke ich für wohlwollende Unterstützung und Förderung bei der Durchführung der Arbeit.

**Literatur.** [1] MÖLLER, H. G.: Die physikalischen Grundlagen der Hochfrequenztechnik (Band I des Lehrbuches drahtlosen Nachrichtentechnik), Berlin 1955. — [2] GUNLACH, F. W.: Grundlagen der Hochfrequenztechnik, Berlin 1950. — [3] KLEEN, W.: Einführung in die Mikrowellenelektronik, Stuttgart 1952. — [4] VILBIG, F. und J. ZENNECK: Fortschritte der Hochfrequenztechnik I, Leipzig 1941. — [5] VILBIG, F.: Lehrbuch der Hochfrequenztechnik II, Leipzig 1945. — [6] WARNECKE, R. und P. GUÉNARD: Les tubes électroniques à commande par modulation de vitesse, Paris 1951. — [7] VARIAN, R. H. und S. F. VARIAN: J. Appl. Phys. 10, 3 (1939). — [8] WEBSTER, D.: J. Appl. Phys. 10, 501 u. 8 (1939). — [9] HONERJÄGER, R.: Naturwissenschaften 38, (1951). — [10] HAGEN, C.: Z. für den physikalischen u. chem. Unterricht 50, 233 (1937). — [11] BRÜCHE, E. und A. RECKNAGEL: Z. techn. Physik 17, 126 (1936). — [12] BRÜCHE, E. und A. RECKNAGEL: Z. Physik 108, 459 (1938). — [13] MUSCOGENON, R.: Revue Technique C. F. T. H. 81 (1956).

JOACHIM KOCH, Institut für Angewandte Physik  
der Universität Hamburg.



# Ein Meßverfahren zur Bestimmung der komplexen Dielektrizitätskonstante bei Wellenlängen von 8 cm bis 80 cm und Temperaturen bis minus 150° C

Von H. K. RUPPERSBERG

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 5. August 1956)

## 1. Übersicht

Zur Bestimmung der komplexen D. K. im Mikrowellenbereich verwendet man Resonanzmethoden oder Impedanzmeßmethoden, oder man mißt die Felderteilung im Dielektrikum. Für die Untersuchung von stark verlustbehafteten Flüssigkeiten sind die beiden letzten Methoden besonders geeignet [1].

Resonanzmethoden werden auch verwandt, nur muß die Flüssigkeit dann in einem Gefäß an bestimmte Stellen des Hohlraumes gebracht werden.

VON HIPPEL hat neun grundsätzliche Methoden zur D. K. Bestimmung aufgezählt [1]. Das nachfolgende Verfahren gehört zu der Gruppe, bei der die Eingangs-impedanz einer Leitung gemessen wird.

Von besonderem Interesse ist die Temperaturvariation, vor allem nach tiefen Temperaturen. Mit Hohlraumresonanzmethoden wurden bereits stark verlustbehaftete Flüssigkeiten bei Wellenlängen von 1 cm bis 10 cm und Temperaturen bis minus 60° C untersucht [2].

Bei Meßverfahren für tiefe Temperaturen treten folgende prinzipielle Schwierigkeiten auf:

1. Die Meßzelle darf nur mit Verbindungen geringer Wärmeleitfähigkeit mit dem Detektor bzw. der übrigen Meßapparatur verbunden sein. Bei Impedanzmessungen muß eine entsprechende Wellenleitung konstruiert werden. Der Niederschlag von Luftfeuchtigkeit an kalten Metallteilen kann unreproduzierbare Verluste verursachen.

2. Das Volumen der Flüssigkeit in der Meßzelle kann nur noch schlecht gemessen werden.

Hinzu treten für die Bestimmung der Eingangs-impedanz einer mit stark verlustbehafteten Stoffen gefüllten Leitung noch folgende Schwierigkeiten:

3. Die zu benutzenden Leitungslängen sind nur noch sehr klein und schwer zu bestimmen. Der Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche muß mit berücksichtigt werden.

4. Kleine Inhomogenitäten an den Leitungsenden wirken sich auf die Eingangsimpedanz aus.

Um die nach 3. und 4. auftretenden Schwierigkeiten zu beseitigen, wird ein Kurzschlußschieber für Koaxialleitung benutzt, der folgende Eigenschaften hat:

Der Schieber ist in der Flüssigkeit beweglich, und die Kurzschlußebene befindet sich bis auf 0,001  $\lambda$  genau in der Abschlussebene des Schiebers unabhängig von der Wellenlänge und der D. K. der umgebenden Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit kann ohne Blasenbildung durch die Radialschlitze des Schiebers hindurchtreten.

## 2. Kurze Beschreibung des Meßverfahrens

Die Meßapparatur besteht aus einem koaxialen Leitungssystem. Mit dem Kurzschlußschieber *K*, der in der Flüssigkeit beweglich ist, wird eine bestimmte Leitungslänge eingestellt. Die homogene Ausgangsleitung wird nach unten durch eine Teflonscheibe *T*

so abgeschlossen, daß der Eingang der Leitung in genügendem Abstand von der Störstelle liegt.

Die ganze Ausgangsleitung ist von einem DEWAR-gefäß überdeckt, welches auf einer Trolitulplatte steht. Nach unten führt ein Trolitulrohr heraus, in welchem eine Wellenleitung mit geringer Wärmeleitung aufgespannt ist. Diese besteht aus einem dünnen Silberblech und einem Silberdraht. Das Trolitulrohr hält die Luftfeuchtigkeit ab und wird durch die Heizung *H* so beheizt, daß der Wellenleiter immer gleichmäßig gespannt bleibt, auch wenn sich seine Temperatur stark

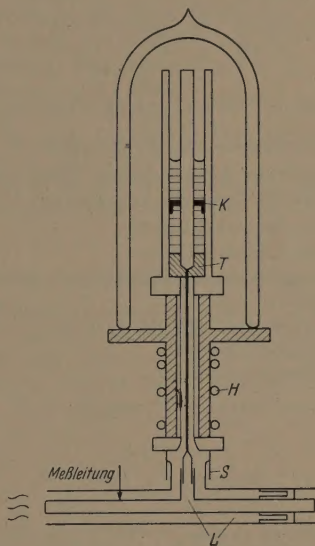


Abb. 1. Schema der Meßapparatur.

ändert. Die Leitung wird mit einem kurzen Leitungstrecker *S* an einen regelbaren Leitungstransformator *L* angeschlossen. Die Eingangsimpedanz der gefüllten Leitung wird über das System Wellenleitung-Leitungstrecker-Leitungstransformator, welches insgesamt wieder einen regelbaren Leitungstransformator [4] darstellt, in geeigneter Weise auf die Meßleitung transformiert und dort gemessen.

Die Bestimmung der Transformationseigenschaften der gesamten Apparatur zwischen der Ausgangsleitung und der Meßleitung ist unabhängig von Inhomogenitäten innerhalb dieses Systems (z. B. Querschnittsänderungen der Leitung) und unabhängig von der Einstellung des Leitungstransformators.

Es genügen eine bestimmte Anzahl von Kurzschlußverschiebungen auf der leeren Ausgangsleitung, um die Transformationseigenschaften des gesamten Systems zu bestimmen.

Dies geschieht nach den im folgenden beschriebenen Methoden.

**Meßbereich:** Die untere Grenzwellenlänge beträgt nach dem ungünstigsten Querschnitt berechnet etwa



4,4 cm. Der Verwendungsbereich beginnt damit für  $\epsilon'$  von 3 berechnet erst bei etwa 8 cm Wellenlänge.

Die obere Grenze wird durch die Länge der Ausgangsleitung bestimmt, die zur Bestimmung der Transformationseigenschaften der Apparatur etwa  $\lambda/3$  lang sein muß. Die obere Grenze liegt dann etwa bei einer Wellenlänge von 80 cm. Der Verlustwinkel ist von  $\operatorname{tg} \delta = 0,01$  bis zu  $\operatorname{tg} \delta > 1$  meßbar. Für die Aufnahme einer Meßreihe bis minus  $150^\circ \text{C}$  ist etwa ein halber Liter flüssige Luft erforderlich.

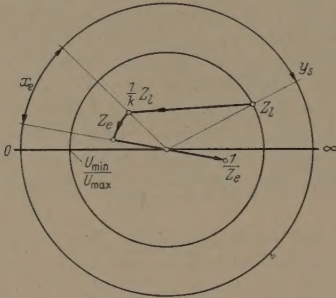


Abb. 2. Bestimmung von  $Z_e$  im Einheitskreis.

### 3. Die Bestimmung der komplexen D. K.

Zur Definition der komplexen Dielektrizitätskonstanten gebraucht man folgende Größen:

- $\mathcal{E}$  = elektrische Feldstärke
- $\mathcal{D}$  = Verschiebungsdichte
- $\mathfrak{J}$  = Stromdichte im Dielektrikum hervorgerufen durch  $\sigma$
- $\sigma$  = Leitfähigkeit im Dielektrikum
- $\epsilon_0$  = Influenzkonstante
- $\mathcal{G}$  = Gesamtstromdichte.

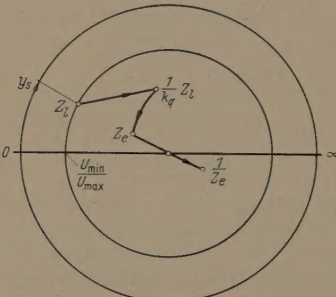


Abb. 3. Bestimmung von  $Z_e$  im Einheitskreis.

Im Dielektrikum gilt für die Feldgrößen  $\mathcal{E}$ ,  $\mathcal{D}$ ,  $\mathfrak{J}$ ,  $\mathcal{G}$ , die mit der Kreisfrequenz  $\omega$  von der Zeit abhängen, folgende Beziehung:

$$\mathcal{G} = \frac{d\mathcal{D}}{dt} + \mathfrak{J} = (i\omega \epsilon_0 \epsilon' + \sigma) \mathcal{E} = i\omega \epsilon_0 \epsilon \mathcal{E}.$$

Damit definiert man die komplexe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon' - i\frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}$$

mit  $\epsilon'$  = Dielektrizitätskonstante

$\epsilon''$  = Verlustfaktor oder Absorption.

Der Zusammenhang zwischen der komplexen D. K. und der relativen Eingangsimpedanz  $Z_e$  einer mit einem Dielektrikum gefüllten kurzgeschlossenen Lei-

tung der Länge  $l$  ergibt sich dann aus den Leitungsgleichungen zu

$$Z_e = \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \operatorname{tg} \left( i \frac{2\pi}{\lambda} l \sqrt{\epsilon} \right)$$

$\lambda$  = Vakuumwellenlänge. Wenn  $Z_e$  gemessen ist, kann man dann aus einem Diagramm von  $z \operatorname{tg} z$  das  $\epsilon$  bestimmen [1].

Die Transformationseigenschaften der Apparatur werden folgendermaßen bestimmt.

Man verschiebt den Kurzschluß um  $x$  auf der leeren Ausgangsleitung und mißt die dazugehörige Spannungsknotenverschiebung  $y$  auf der Meßleitung und erhält eine Transformatorsatzkurve der Form [5]

$$\operatorname{tg} \frac{2\pi}{\lambda} (y - y_1) = k \operatorname{tg} \frac{2\pi}{\lambda} (x - x_1).$$

Damit sind alle Transformationseigenschaften der Meßapparatur bestimmt.

Aus der Transformatorsatzkurve erhält man nach [5] die Bezugspunkte  $x_1$ ,  $y_1$  auf der leeren Ausgangsleitung und der Meßleitung, zwischen denen die Meßapparatur einen idealen Transformator darstellt und die Transformationszahl  $k$ , das Übersetzungsverhältnis des Transformators.

Zur Bestimmung von  $\epsilon$  geht man dann folgendermaßen vor. Man füllt die Ausgangsleitung mit dem zu untersuchenden Stoff und stellt eine bestimmte Leitungslänge ein. Dann mißt man auf der Meßleitung das stehende Wellenverhältnis  $\frac{U_{\min}}{U_{\max}}$  und den Abstand  $y_s$  des Spannungsknotens vom Bezugspunkt. Mit diesen Größen geht man dann in das Einheitskreisdigramm (Smith-chart) ein und erhält die Impedanz  $Z_L$  im Bezugspunkt der Meßleitung. Diese Impedanz  $Z_L$  dividiert man durch  $k$  und erhält die Impedanz im Bezugspunkt der Ausgangsleitung. Von dort geht man um  $x_e$  bis zum Leitungseingang weiter ( $x_e$  = Abstand des Leitungseingangs vom Bezugspunkt) und findet die Eingangsimpedanz  $Z_e$  der gefüllten Leitung (Abbildung 2). Daraus bestimmt man dann das  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ .

Ein anderes Ersatzschaltbild der Apparatur ist durch einen Transformator gegeben, welcher zwischen dem Eingang der gefüllten Ausgangsleitung und einem bestimmten Bezugspunkt auf der Meßleitung liegt, und dem sekundärseitig ein Blindwiderstand  $i q_2$  in Serie geschaltet ist [6].

Das Übersetzungsverhältnis  $k_q$  und der Serienwiderstand  $i q_2$  ergeben sich nach [6] aus der Transformatorsatzkurve.

Zur Bestimmung von  $\epsilon$  geht man folgendermaßen vor (Abb. 3). Bei gefüllter Ausgangsleitung mißt man auf der Meßleitung das stehende Wellenverhältnis  $\frac{U_{\max}}{U_{\min}}$  und den Abstand  $y_s$  des Spannungsknotens vom Bezugspunkt. Mit diesen Größen geht man in den Einheitskreis ein und erhält die Impedanz  $Z_L$  im Bezugspunkt der Meßleitung.

Man dividiert durch  $k_q$  und subtrahiert  $i q_2$  und erhält die Eingangsimpedanz  $Z_e$  der gefüllten Leitung. Aus  $Z_e$  berechnet man wie vorher  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ .

Man kann bei vorgegebener Eingangsimpedanz  $Z_e$  immer eine Transformation finden, die auf der Meßleitung ein besonders gut meßbares stehendes Wellenverhältnis  $\frac{U_{\min}}{U_{\max}}$  liefert.



#### 4. Aufbau der Apparatur

Der hier benutzte Kurzschlußschieber [3] hat am Innenleiter keine Kontaktfedern und besteht aus einem gedrehten, zylindrischen Messingkörper, der radial zer-schnitten ist (Abb. 4).

Eine in einer Rinne liegende Spiralfeder  $A$  oder einummiband hält die einzelnen Teile zusammen und übt eine Kraft nach innen aus. Man hat einen Hebel, der in den Kontaktpunkten  $B$  und  $C$  einen starken Druck ausübt.

Durchmesser der Kontaktfinger  $D_2 = 18$  mm; Länge der Kontaktfinger  $b = 3$  mm; Durchmesser des Außenleiters  $D_1 = 20$  mm; Durchmesser des Innenleiters  $d = 8$  mm.

Ist der Schieber von Luft umgeben so beträgt die kapazitive Verschiebung  $a$  der Kurzschluße-bene für  $> 80$  mm

$$a = b \left( 1 - \frac{\log D_2/d}{\log D_1/d} \right) \approx 0,3 \text{ mm}.$$

Die Induktivität an den Kontaktfingerenden kompensiert diese Verschiebung. Befindet sich der Schieber in einem Stoff der komplexen D. K.  $\epsilon$ , so erhält man die kapazitive Veränderung  $a$  der Kurzschluße-bene nach folgender Beziehung

$$\log \frac{D_1}{d} \mathfrak{I}g \left( \frac{2\pi}{\lambda} (b-a) \sqrt{\epsilon} \right) = \log \frac{D_2}{d} \mathfrak{I}g \left( \frac{2\pi}{\lambda} b \sqrt{\epsilon} \right).$$

Wir setzen

$$\frac{2\pi}{\lambda} b = x \quad \lambda = 80 \text{ mm} \quad |\epsilon| = 6 \quad \left| \frac{a}{b} \right| \approx 0,1,$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} a = x \left( 1 - \frac{\log D_2/d}{\log D_1/d} \right) + x^3 \frac{\epsilon}{3} \left( \frac{\log D_2/d}{\log D_1/d} - \left( 1 - \frac{a}{b} \right)^3 \right)$$

$$|a| = b \left( 1 - \frac{\log D_2/d}{\log D_1/d} \right) + 0,07 \text{ mm},$$

d. h. das  $a$  ändert sich maximal um 0,07 mm, wenn der Kurzschluß von einem Dielektrikum umgeben wird. Die Leitungslänge wird also absolut höchstens um 0,001  $\lambda$  falsch, wenn man dieselbe Kurzschluße-bene für den Schieber mit und ohne Dielektrikum annimmt.

Um den Kurzschlußschieber zurückziehen zu können, wurde in eine innere Nut (siehe Abb. 4) ein Ring lose eingelegt, an dem zwei Drähte befestigt sind.

Die im Trolitulrohr aufgespannte Wellenleitung mit geringer Wärmeleitung ist eine konzentrische, inhomogene Leitung von etwa 20 cm Länge. Der Außenleiter besteht aus einem 0,1 mm starken Blech, welches von Hand zu einem Röhrchen von 5 mm Durchmesser zusammengebogen wurde. Um Verspannungen beim Abkühlen und zusätzliche Wärmeleitung zu vermeiden, wurde das Blech nicht zusammengelötet. Die Ungenauigkeiten des Röhrchens, die durch seine Herstellung verursacht werden, (ungenauer Durchmesser, Verbiegungen des Schlitzes usw.) wirken sich bei diesem Meßverfahren nicht aus. Der Innenleiter besteht aus einem Silberdraht von 1 mm Dicke. Zur Erhöhung seiner Elastizität wurde in das Ende zum Sender ein kleiner Knick gebogen.

Durch die im folgenden beschriebenen Transformationsverhältnisse machen sich die Verluste des gesamten Leitungssystems hauptsächlich durch einen kleinen Serienwiderstand  $r_s \approx 0,02 Z_0$  bemerkbar, welcher ungefähr im Wellenwiderstandssprung an der Ausgangsleitung liegt. ( $Z_0$  = Wellenwiderstand der Ausgangsleitung). Die Teflonscheibe an dieser Stelle ist mit einem unlöslichen Fett abgedichtet, dessen Ver-

luste einen kleinen Beitrag zu  $r_s$  liefern. Wenn das Strommaximum nicht in der Nähe dieses Querschnittes liegt, braucht man  $r_s$  nicht zu berücksichtigen; sonst wird dieser Betrag an der entsprechenden Stelle subtrahiert.

Beim Abkühlen der Apparatur ist folgendes zu berücksichtigen. Trolitul hat einen bedeutend größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als Silber. Etwa ein Sechstel des Trolitulrohres befindet sich innerhalb des DEWARGefäßes auf tiefer Temperatur. Der andere Teil außerhalb wird so beheizt, daß die dünne Wellenleitung innerhalb des Rohres immer angespannt bleibt und keine Verbiegungen erleidet. Durch eine kleine Verbiegung ändert sich sofort die stehende Welle auf der Leitung. Dies benutzt man zur Eichung der Heizung. Man regelt beim Abkühlen die Heizleistung so, daß bei fest eingestelltem Kurzschluß auf der leeren Ausgangsleitung das Spannungsminimum auf der Meßleitung immer an derselben Stelle bleibt. Man benötigt dazu maximal etwa 4 Watt.

Eine um 20% falsche Einstellung der Heizleistung wirkt sich dabei noch nicht auf die Bestimmung von  $\epsilon$  aus.

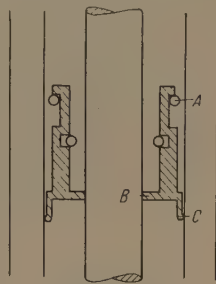


Abb. 4. Querschnitt durch den Kurzschlußschieber.

#### 5. Einstellung der Transformation

Die Transformationseigenschaften der Wellenleitung mit geringer Wärmeleitung variieren mit der Wellenlänge (Maximal  $k \approx 12$ ). Da wir ungefähr ein symmetrisches Gebilde haben, werden sich bei bestimmten Wellenlängen die Transformationseigen-

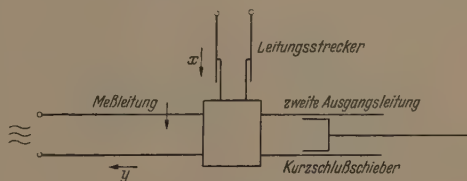


Abb. 5. Regelbarer Leitungstransformator.

schaften der beiden Hälften etwa kompensieren, d. h. die Transformationszahl ist dann am kleinsten. Die Leitungsübergänge sind so dimensioniert, daß an ihnen möglichst keine zusätzliche Transformation stattfindet.

Die Transformationszahl  $k$  der gesamten Apparatur muß für genaue Messungen bis zu einer kleinen Zahl herunter regelbar sein. Darum wird die Wellenleitung mit geringer Wärmeleitung über einen Leitungsstreckker an einen regelbaren Leitungstransformator (zweite Ausgangsleitung mit Kurzschlußschieber) angeschlossen. Man legt dabei ihre Bezugsstelle ungefähr so in eine Bezugsstelle des regelbaren Leitungstransformators, daß die vorherige Transformation mit einem großen  $k > 1$  durch eine Transformation mit dem regelbaren  $k < 1$  wieder rückgängig gemacht wird. Die entsprechende Einstellung des regelbaren Leitungstransformators findet man unter den in [4] beschriebenen Gesichtspunkten folgendermaßen.



Man schließt den Leitungsstrecker mit einem Kurzschluß ab und nimmt zwischen der Ausgangsleitung mit dem Leitungsstrecker und der Meßleitung zwei Transformatorsatzkurven auf bei etwa um  $\lambda/8$  verschiedenen Kurzschlußschieberstellungen auf der zwei-

ten Ausgangsleitung. Im Schnittpunkt  $x = x_0, y = y_0$  der beiden Kurven gilt  $\frac{dy}{dx} = c$ .

Bei vorgegebener Transformationszahl  $k$  gilt für die gesuchte Bezugsstelle  $x_1$  auf der Ausgangsleitung:

$$x_1 = x_0 + \frac{\lambda}{2\pi} \arctg \sqrt{\frac{c-k}{k(1-ck)}}$$

Man legt einen Kurzschluß an diese Stelle und verschiebt den Kurzschlußschieber auf der zweiten Ausgangsleitung so, daß der Spannungsknoten in dem Bezugspunkt  $y_1$  der Meßleitung liegt:

$$y_1 = y_0 + \frac{\lambda}{2\pi} \arctg \left[ k \operatorname{tg} \frac{2\pi}{\lambda} (x_1 - x_0) \right]$$

Ist die gesamte Apparatur auf diese Weise einmal eingestellt, so stellt sie wiederum einen regelbaren Leitungstransformator dar, der durch den Kurzschlußschieber auf der zweiten Ausgangsleitung dann beliebig regelbar ist.

**Kontrollmessung:** Die Eingangsimpedanz der Leitung durchläuft im Einheitskreis eine Spirale, wenn man die Leitungslänge ändert. Wie man leicht anhand des Einheitskreises sieht, gibt es dann je nach der Größe von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  gewisse Werte der Leitungslänge und der Transformation, die ein besonders gut meßbares stehendes Wellenverhältnis  $\frac{U_{\min}}{U_{\max}}$  auf der Meßleitung hervorrufen. Bei großem  $\epsilon''$  erhält man für größere Längen leicht Wellenwiderstandsabschluß,

d. h. für die Eingangsimpedanz  $Z_e$  gilt dann  $Z_e = 1/\sqrt{\epsilon}$ .

Eine gute Kontrolle der Richtigkeit der Meßergebnisse erhält man, wenn man bei sehr verschiedenen Leitungslängen dieselbe D.K. mißt. Da dann praktisch die Eingangsimpedanz in der ganzen komplexen Ebene variiert, und die Feldverhältnisse in der ganzen Apparatur sich dadurch ändern, sieht man eindeutig, ob man die Transformations-eigenschaften richtig erfaßt hat.

## 6. Ein Meßverfahren für feste Stoffe

In Anlehnung an ein anderes Meßverfahren für kleine Stoffmengen [7] kann man ein Verfahren zur Bestimmung der komplexen Dielektrizitätskonstanten von stark verlustbehafteten Stoffproben in Scheibenform angeben. Man verwendet dazu die Konstruktion nach Abb. 6.

a) Mit dem Kurzschlußschieber wird ein

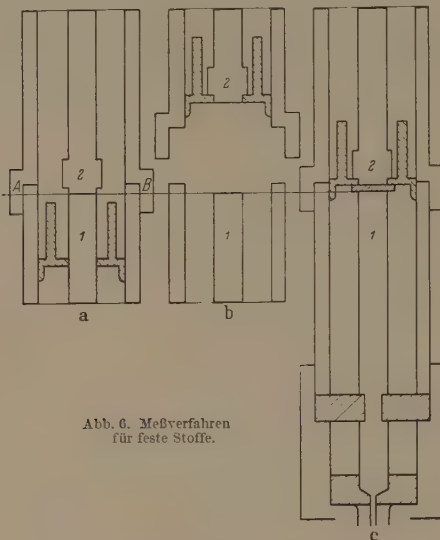


Abb. 6. Meßverfahren für feste Stoffe.

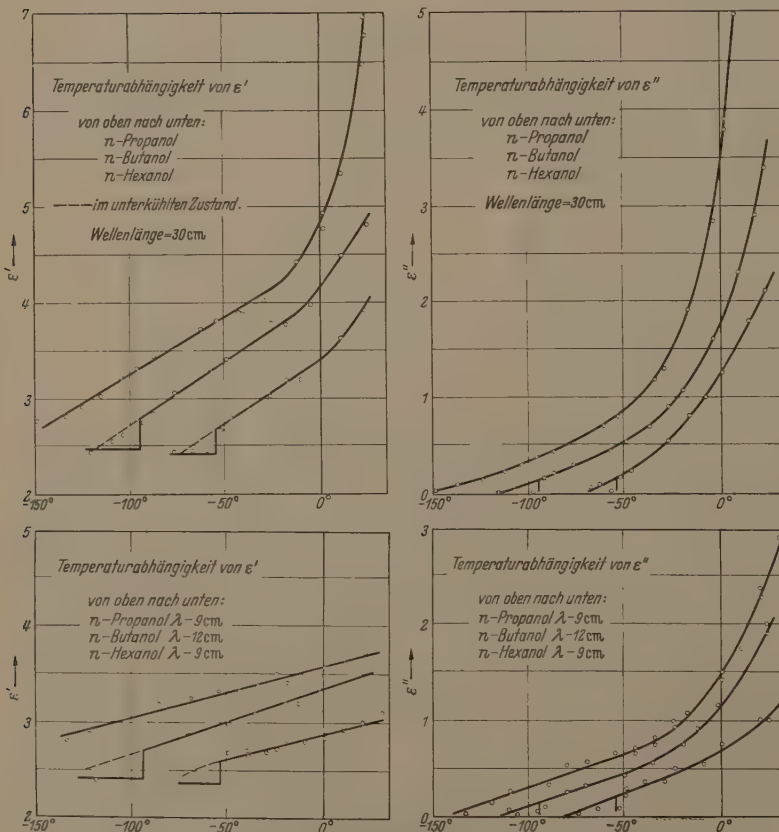


Abb. 7. Anwendungsbeispiel: Die Temperaturabhängigkeit der D.K. von Alkoholen im Dezimeterwellenbereich.



Transformatorsatzkurve aufgenommen und der Bezugspunkt auf der Transformatorsatzkurve beim Anlag in  $AB$  bestimmt.

b) Man schiebt den Schieber mit dem Innenleiter 2 zurück, hebt die obere Hälfte der Leitung ab und legt die Stoffprobe auf den Innenleiterstumpf 1.

c) Man setzt die obere Hälfte wieder auf, verschiebt sie 2 mit dem Kurzschluss bis zum Aufsetzen auf die Unterseite. Man hat dann einen Meßkondensator, der aus der Scheibe ausgefüllt ist und dessen Admittanz  $A$  sich der vorher bestimmten Transformation auf der Sekundärseite abbildet.

Die Division durch die Admittanz des leeren Kondensators  $A_0$  ergibt nach kleineren Korrekturen [7] die komplexe D. K.

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{A}{A_0} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{\lambda} r \right)^2 - \frac{A}{2A_0} \left( \frac{\pi}{\lambda} r \right)^2 \right],$$

o  $r$  = Radius des Innenleiters.

## Zusammenfassung

Die Eingangsimpedanz einer Koaxialleitung, die mit einer zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, wird über einen regelbaren Leistungstransformator auf eine Meßleitung transformiert. Um diese Impedanz unabhängig von dem Volumen und dem Meniskus der

Flüssigkeit zu machen, wird ein Kurzschlußschieber verwendet, der in der Flüssigkeit beweglich ist, und dessen Kurzschlußebene unabhängig von der Wellenlänge und dem umgebenden Dielektrikum immer in der Schieberabschlußebene liegt. Die gefüllte Leitung befindet sich in einem DEWargefäß und ist nur über eine luftdichte Verbindung von sehr geringer Wärmeleitfähigkeit mit der Meßleitung verbunden. Diese Verbindung stellt einen Leitungstransformator dar. Die Methode ist vor allem für stark verlustbehaftete Stoffe geeignet. Der mechanische Aufwand ist verhältnismäßig klein. Der Meßfehler beträgt je nach Versuchsbedingungen 1—5%. Für feste Stoffe wird ein Meßverfahren für Stoffproben in Scheibenform angegeben. Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. G. ECKART und Herrn Prof. Dr. G. KLAGES für eingehende Diskussion.

**Literatur.** [1] HIPPEL, A. VON: Dielectric materials and applications. Chapman & Hall, London 1954, 70 u. 64. — [2] BROU, C.: Comptes rendus, **239**, 161 (1954) u. **240**, 1990 (1955). — [3] RUPPERSBERG, H. K.: A. E. Ü. **10**, 358 (1956). — [4] RUPPERSBERG, H. K.: A. E. Ü. **10**, 438 (1956). — [5] WEISSFLOCH, A.: Hochfrequenztechnik u. Elektroak. **60**, 67 (1942). — [6] LUEG, H.: A. E. Ü. **8**, 137 (1954). — [7] LUEG, H. and H. K. RUPPERSBERG: A. E. Ü. **9**, 533 (1955).

Dr. H. K. RUPPERSBERG.

Physikalisches Institut der Universität Saarbrücken.

# Erfahrungen mit einer vakuumdichten Absperrvorrichtung zum wiederholten Gebrauch aktivierter Oxydkathoden

Von H. FETZ und K. SCHIEFER

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 17. Juli 1956)

Bei Untersuchungen über Kathodenzerstäubung mußte das Zerstäubungsgefäß, in dem eine Oxydkathode als Elektronenquelle für einen Ar-Niederdruckbogen diente, notwendigerweise nach jedem Versuch geöffnet werden. Um nun eine Berührung der aktivierten Kathode mit dem Sauerstoff der Luft zu vermeiden, fand eine Absperrvorrichtung Anwendung. Diese bestand in einem Metallzylinder, der vor dem Öffnen des Gefäßes über die Kathode geschoben werden konnte und sie vakuumdicht abschloß. Die Vorrichtung ist in nebenstehender Abbildung I dargestellt, die einzelnen Teile haben folgende Funktionen:

Die Bodenplatte von Zylinder 1 trägt ein in Form eines kleinen Zylinders ausgebildetes Widerlager, bei dem sich eine zylindrische Aussparung am unteren Ende der Verschlusshaube soweit schieben läßt, bis die Gummidichtung auf der Oberkante des Widerlagers aufsitzt. Das Anpressen der Gummidichtung an das Widerlager mittels Schraubdruckes (Gewinde im Verschlussstück des Zylinders 4!) führt schließlich zum luftdichten Abschluß der Oxidkathode. Die gut polierte Führungsstange aus Silberstahl läßt sich durch Einfüllen von einigen cm<sup>3</sup> Hochvakuumöl in die von zwei Ölimmerringen gebildete Kammer (Zylinder 4) zuverlässig abdichten. Nachteilige Folgen durch die Öldichtung traten bei den Messungen nicht in Erscheinung.

Die Kathodenverschlußvorrichtung erwies sich im Verlaufe der Untersuchungen als recht brauchbar: Mit

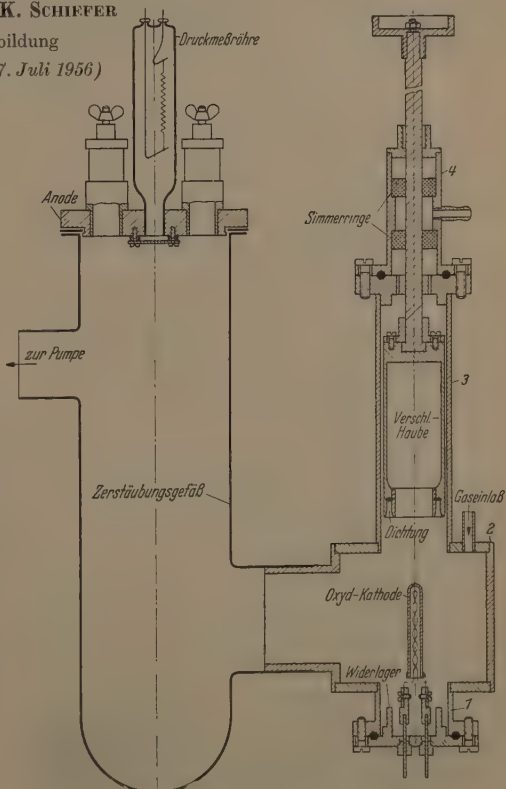


Abb. 1. Schematische Darstellung der Anordnung.



einer Oxydkathode<sup>1</sup> wurden immerhin ca. 200 Betriebsstunden erreicht, wobei das Zerstäubungsgefäß insgesamt etwa 80mal geöffnet worden war. Für die geringe Lebensdauer der Oxydkathode ist nicht das Öffnen des Gefäßes verantwortlich zu machen, sondern die relativ hohe Bogenspannung; denn die auf die Kathode auftreffenden Ar-Ionen zerstören infolge ihrer großen kinetischen Energie (30 eV) allmählich die emittierende Schicht („Trommeleffekt“).

#### Anmerkung

Im Zusammenhang mit den Zerstäubungsuntersuchungen in Ar sei noch auf folgende Beobachtung hingewiesen: Während der Zerstäubung von Edelmetallen (z. B. Ag, Au, Pt) fiel ein zunächst unerklärlicher Rückgang der Elektronenemission auf, der bisweilen zum vorzeitigen Abbruch der Zerstäubungsversuche zwang. Hingegen ließen Metalle mit großer Sauerstoff-Affinität (z. B. Be, Al, Ti, Ta) den umgekehrten Effekt erkennen. In beiden Fällen war die Brennspannung ein empfindlicher Indikator für die Änderung der Elektronenemission.

Die eben beschriebene Beobachtung kann folgendermaßen gedeutet werden: Einzelne abgestäubte Atome oder Atomgruppen erhalten im Plasma eine positive

<sup>1</sup> Der Fa. Siemens & Halske (Röhrenfabrik München) sei an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der Oxydkathoden gedankt.

Aufladung und vermögen infolge des zwischen Anode und Kathode bestehenden elektrischen Feldes, letztere zu erreichen. Vermutlich gehen nun die Edelmetalle in dem Barium der Oxydkathode eine Legierung ein, was zu einer Erhöhung der Elektronenausstrittsarbeit und damit zu einer Verschlechterung der Emission führt. Hingegen wirken Metalle mit einer großen Sauerstoff-Affinität reduzierend auf das BaO, was eine Verbesserung der Elektronenemission zur Folge hat.

Für die Zerstäubungsversuche ließ sich aus vorstehender Beobachtung folgende praktische Nutzwendung ziehen: Hatte im Verlaufe einer Zerstäubungsmessung ein Element die Emission der Kathode verschlechtert, so wurde anschließend ein Material mit reduzierender Wirkung zerstäubt, das dann eine Revivierung der Kathode bewirkte. Ohne diese Maßnahme hätte die Kathode wesentlich öfter ausgewechselt werden müssen.

#### Zusammenfassung

Es wird eine Vorrichtung beschrieben, die es ermöglicht, eine aktivierte Oxydkathode vor der schädigenden Wirkung durch die Atmosphäre zu schützen. Einige Erfahrungen über das Verhalten einer Ba-Oxydkathode bei Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung werden angegeben.

Prof. Dr. H. FETZ und Dipl. Phys. K. SCHIEFER,  
Physikalisches Institut der Universität Würzburg.

## Ein Gerät zur Messung von Dampfdrücken unter $1 \cdot 10^{-2}$ Torr

Von A. HERLET und G. REICH

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. Juli 1956)

#### Bezeichnungen

$p$	Dampfdruck;
$G$	Verdampfungsgeschwindigkeit;
$R$	Allg. Gaskonstante;
$T$	Absolute Temperatur;
$M$	Molekulargewicht;
$g$	Erdbeschleunigung;
$\alpha_0$	Halber Öffnungswinkel des Molekularstrahles;
$t$	Zeit;
$n$	Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit;
$m$	Molekülmasse;
$\bar{c}$	Mittlere thermische Geschwindigkeit;
$S(\alpha_0)$	Aufdampfgeschwindigkeit auf die Waagschale;
$q$	Querschnitt der Ofenöffnung;
$K(\alpha_0)$	Kraft des Molekularstrahles auf die Waagschale;
$l$	Länge des Waagebalkens;
$k$	Verhältnis von mechanischer zu elektrischer Empfindlichkeit der Waage;
$\mu$	Masse der Eichgewichte;
$\alpha$	Kondensationskoeffizient;
$J$	Trägheitsmoment der Waage;
$q$	Dämpfungskonstante;
$D$	Direktionsmoment der Waage;
$\tau_0$	Schwingungsdauer der Waage;
$I'$	Dynamische Galvanometerkonstante;
$N$	Drehmoment;
$R_i$	Innerer Widerstand der Drehspule;
$R_k$	Kompensationswiderstand;
$\gamma$	Kompensationsfaktor;
$v$	Verstärkungsfaktor des offenen Regelkreises;
$A, B$	Konstanten zur Bestimmung der Dampfdruckkurve;
$Q_L$	Verdampfungswärme.

#### 1. Allgemeiner Überblick

Die Messung von Dampfdrücken erstreckt sich über einen Druckbereich von  $10^{-7}$  Torr bis zu einigen 100 Atm., also über rund 15 Zehnerpotenzen, einen Temperaturbereich von wenigen Grad abs. bis einigen 1000 Grad und umfaßt eine fast unübersehbare Fülle von Substanzen und Anwendungsmöglichkeiten. Besonders die Dampfdruckmessung im Bereich kleinster Dampfdrucke von etwa  $10^{-2}$  bis  $10^{-7}$  Torr gewinnt in den letzten Jahren für Strukturuntersuchungen auf dem Gebiet der organischen Chemie, für die Klärung von Destillationsfragen und besonders durch die stürmische Entwicklung der Hochvakuumphysik und -technik wachsende Bedeutung.

Die hauptsächlichsten Schwierigkeiten, die sich dabei experimentell ergeben, sind folgende:

1. Die Kleinheit der zur Verfügung stehenden Kräfte,
2. die Forderung nach einem möglichst großen Meßbereich,
3. die starke Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur, die eine sorgfältige Temperaturmessung und Konstruktion des Verdampferofens bedingt,
4. die Erzielung und Einhaltung sauberer Vakuumbedingungen.

Der Vielfalt der Problemstellungen entspricht eine Fülle von verschiedenartigen experimentellen An-



nungen, die sich jedoch auf 3 Grundprinzipien rückführen lassen:

- a) Direkte Druckmessung [1]—[4].
- b) Die Effusionsmethode [5].
- c) Die Taupunktmethode [6].

In vorliegender Arbeit wurde eine Methode verwendet, bei der Dampfdruck und Verdampfungsgeschwindigkeit gleichzeitig gemessen werden. Die Vorteile einer solchen Kombination der Grundprinzipien a) und b) sind:

1. Man erhält eine Aussage über das Molekulargewicht und damit die Möglichkeit einer Substanzkontrolle,
2. man kann den Meßbereich stark erweitern und mit einem relativ stabilen Instrument bis zu Drücken in  $10^{-6}$  Torr messen.

Das Meßprinzip ist folgendes (Abb. 1): Die Substanz wird in einem Ofen auf konstanter Temperatur gehalten und aus einer engen, kreisförmigen Öffnung des Ofens ins Hochvakuum verdampft. Der dabei ausbildende Molekularstrahl trifft — durch eine Blende begrenzt — auf die gekühlte Waagschale der empfindlichen Waage und kondensiert dort. Die Ofenöffnung kann freigegeben und abgedeckt werden. Bei Öffnung des Ofens wird die Waagschale durch den Impuls des Molekularstrahles um einen Betrag angehoben, der dem Dampfdruck der Substanz im Ofen proportional ist. Bei Schließung sinkt die Waagschale um den gleichen Betrag. Während der Öffnungszeit wird die Waagschale durch Kondensation des Dampfes laufend schwerer. Diese Gewichtszunahme ist proportional der Verdampfungsgeschwindigkeit. Aus der Aufzeichnung der Stellung der Waagschale als Funktion der Zeit, wie es in Abb. 2 dargestellt ist, erhält man also unabhängig voneinander zwei Größen, die dem Dampfdruck und der Verdampfungsgeschwindigkeit proportional sind. Beide Proportionalitätsfaktoren lassen sich elementar berechnen. Da ferner der Dampfdruck  $p$  und die Verdampfungsgeschwindigkeit  $G$  durch die HERTZsche Beziehung (1)

$$G = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p \quad (1)$$

gekoppelt sind, ist damit gleichzeitig eine Bestimmung des Molekulargewichtes verbunden<sup>1</sup>.

## 2. Beschreibung der Meßanordnung

Die Waage, deren grundsätzlichen Aufbau Abb. 1 zeigt, ist ein spitzenangelagertes Drehschaleninstrument der Fa. P. Gossen). An Stelle des Hebers befindet sich ein kleines Röhrchen, in das der Waagebalken, ein Quarzröhrchen von etwa 0,6 mm Durchmesser und 14 cm Länge (Gewicht: 42 mg), eingebracht ist. Am Waagebalken ist ein kleiner Haken angebracht, in den die Waagschale eingehängt ist. Die Waagschale (Gewicht 27 mg) besteht aus einem dünnen Nimmerplättchen von 20 mm Durchmesser, das an drei feinen Kupferbändchen aufgehängt ist. Auf der Unterseite ist die Waagschale mit Aluminium beschichtet. Diese Metallschicht ist über die Aufhängung mit einem dünnen Draht längs des Waagebalkens verdrort, um die während der Aufdampfung mitgeführte

elektrische Ladung abzuleiten. Diese Ladung kann bei einer Anzahl von Substanzen so stören, daß eine einwandfreie Messung ohne hinreichende Erdung der Waagschale nicht möglich ist. Das Gewicht von Waagschale und Waagebalken beträgt etwa 70 mg, eine Belastung, die das Spitzenlager der Drehschale ohne weiteres aufnehmen kann. Das durch Waagschale und Waagebalken gegebene Moment wird durch

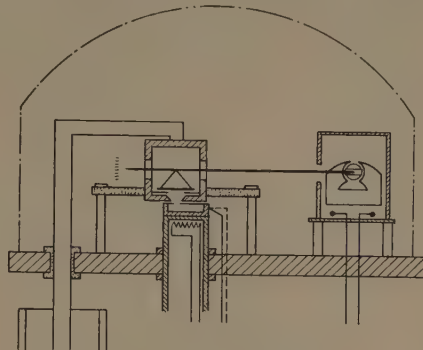


Abb. 1. Schema der Meßanordnung.

eine an der Drehschale angebrachte, bis zu  $450^\circ$  spannbare Torsionsfeder aufgenommen. Das Ende des Waagebalkens ist als Zeiger ausgebildet (siehe Registrierung). Ein Kühlkasten umgibt die Waagschale allseitig bis auf zwei schmale Schlitz für den Waagebalken und die Blendenöffnung für den Molekularstrahl und soll eine völlige Kondensation des Dampfes auf der Waagschale gewährleisten. Die Wärmeableitung vom Kühlkasten erfolgt über einen 1 cm dicken Kupferstab, der mit einem dünnen V2A-Rohr wärme-

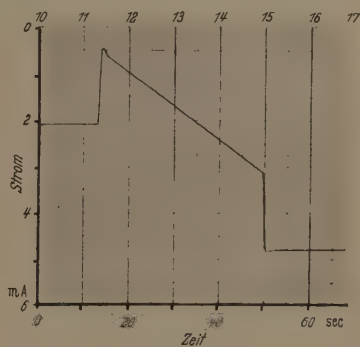


Abb. 2. Meßkurve.

isoliert durch die Grundplatte der Apparatur durchgeführt ist und unter der Grundplatte in ein DEWAR-Gefäß mit flüssiger Luft ragt. Der Kühlkasten erreicht eine Temperatur von  $-120^\circ\text{C}$ , die ausreicht, um die Waagschale auch bei größeren Aufdampfungsgeschwindigkeiten und höheren Verdampfungstemperaturen hinreichend zu kühlen.

Unterhalb des Kühlkastens liegt der Verdampferofen, in den die zu untersuchende Substanz eingefüllt wird (max. 2 g), und der von außen elektrisch geheizt wird. Der Ofendeckel hat drei blendenförmige Öffnungen mit verschiedenen Querschnitten, die drei Meßbereichen unterschiedlicher Empfindlichkeit entsprechen. Der Molekularstrahl kann durch Drehung

<sup>1</sup> Zum Teil stark verwandte Methoden sind von M. VOLLER [7], E. MIESCHER [8], F. METZGER [9] und von G. WESSEL und W. PAUL [10] benutzt worden.



des Ofens um eine zur Waagschale exzentrische Achse aus einer der drei Öffnungen auf die Waagschale freigegeben und abgeblendet werden. Der Ofen ist so dimensioniert und aufgebaut, daß einerseits der ganze Ofen die gleiche Temperatur hat und daß andererseits die Fläche der Ofenöffnungen klein ist gegen die Verdampferfläche, so daß im Ofen auf jeden Fall Sättigungsdampfdruck herrscht. Die Temperatur des Ofens wird mit einem in die Ofenwand eingelöteten, sorgfältig geeichten Ni-NiCr Thermolement in einer Kompensationsanordnung gemessen.

Bei vorsichtiger Abschätzung der Fehlermöglichkeiten erhält man eine Genauigkeit in der Bestimmung der Ofentemperatur

$$T_{\text{gemessen}} = T \pm 0,5^\circ \text{C}.$$

Die ganze Anordnung befindet sich in einem Hochvakuumrezipienten, der aus einer Grundplatte ( $\varnothing 35$  cm), die sämtlichen Einbauten und Durchführungen trägt (s. Abb. 1), und einer aufgesetzten Glasglocke besteht. Zur Evakuierung der Anlage dient ein Pumpsatz, bestehend aus einer Öldiffusionspumpe und einer rotierenden Gasballastpumpe. Der für das Meßverfahren notwendige Druck von  $1$  bis  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr wird nach etwa zweistündiger Pumpzeit erreicht. Der Hochvakuumdruck wird mit einem Ionisationsmanometer gemessen. Der höchstzulässige Druck der Restgase bestimmt sich im wesentlichen aus zwei Forderungen:

1. Die freie Weglänge der Restgasmoleküle muß groß sein gegenüber der Molekularstrahldimension, so daß keine Streuung der Dampf moleküle am Restgas auftritt.

2. Der Restgasdruck muß kleiner sein als der kleinste durch Impulsmessung mit der Waage meßbare Dampfdruck. Dann sind Störungen der Waage durch Molekulardruckkräfte ausgeschlossen.

Beide Forderungen sind bei einem Restgasdruck von  $1-2 \cdot 10^{-5}$  Torr sicher erfüllt, wie auch experimentell bestätigt werden konnte. Die Messungen wurden bei einem Restgasdruck von etwa  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr begonnen, der in der Regel bis Ende der Messung unter  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr sank.

Zur Registrierung der Stellung der Waage als Funktion der Zeit wurden zwei verschiedene Verfahren angewandt:

1. Ein visuelles Verfahren,
2. eine photoelektrische Kompensation und Registriereinrichtung<sup>1</sup>.

### 3. Das visuelle Registrierverfahren

Das Ende des Waagebalkens ist durch Aufkleben eines 0,02 mm dicken Drahtes als Zeiger ausgebildet. Dieser wird durch eine Lichtquelle über ein Linsensystem und zwei Prismen mit etwa 40 facher Vergrößerung auf eine 4 m entfernte Skala abgebildet.

Während der Messung, für die etwa 3 min benötigt werden, wird der Zeigerausschlag der Waage in kurzen

<sup>1</sup> Das Meßverfahren und die Apparatur wurden von HERLET entwickelt, der das visuelle Registrierverfahren benutzte und an einer Reihe von Messungen die Verwendbarkeit und die Grenzen dieser Methode zeigen konnte. In Fortführung dieser Arbeit wurde von REICH die photoelektrische Kompensation und Registrierung entwickelt und einige Ergänzungen hinzugefügt (siehe auch [15]—[18]).

Zeitabständen elektrisch auf Null kompensiert. hierzu erforderlichen Kompensationsspannungen werden als Funktion der Zeit aufgetragen. Es ergibt sich durch Extrapolation dann eine Kurve analog Abb. 2. Der Ausschlag bei Öffnung oder Schließung des Ofens durch  $\Delta U$  und die Gewichtszunahme während der Aufdampfung durch die zeitliche Änderung  $dU/dt$  der Kompensationsspannung gemessen<sup>1</sup>.

Um aus den Meßgrößen  $\Delta U$  und  $dU/dt$  den Dampfdruck bzw. die Verdampfungsgeschwindigkeit zu erhalten, ist es einmal notwendig, die Kraft zu kennen, die der aus dem Ofen austretende Molekularstrahl gegebener geometrischer Anordnung und gegebenen Dampfdruck auf die Waagschale ausübt, und andererseits muß der Zusammenhang zwischen der gemessenen Spannung und dieser Kraft bekannt sein. Während sich der erste Zusammenhang aus gaskinetischen Berechnungen, die im nächsten Absatz durchgeführt werden, ergibt, muß der zweite durch Eichung bestimmt werden.

Diese Eichung wurde durchgeführt, indem an einem Querbalken am Waagebalken verschiedene Eichgewichte aufgesetzt wurden<sup>2</sup>. Diese wurden dann mit einem im Hochvakuum beweglichen Strahl abgeworfen und der Zeiger durch Veränderung der Kompensationsspannung wieder in die Nullage zurückgeführt.

Der Abstand Drehpunkt—Aufhängung der Waagschale betrage  $l$ , der Abstand Drehpunkt—Querbalken  $r$  und die Masse des Eichgewichtes sei  $m$ . Dann ergibt sich als Verhältnis zwischen mechanischer und elektrischer Empfindlichkeit der Waage die Größe

$$k = \frac{\mu \cdot g \cdot r}{\text{Kompensationsspannung} \cdot l}.$$

### 4. Berechnung von Dampfdruck und Verdampfungsgeschwindigkeit

Die aus der Ofenöffnung  $q$  pro Zeiteinheit verdampfende Menge ist nach den Gesetzen der Gaskinetik gegeben durch<sup>3</sup>:

$$S_0 = \frac{n \cdot m \cdot \bar{c}}{4} q.$$

Der aus dem Ofen austretende Molekularstrahl wird durch eine senkrechte über der Ofenöffnung befindliche, kreisförmige Blende begrenzt, so daß nur diejenigen Moleküle auf die Waagschale gelangen, die die Ofenöffnung mit einem Winkel  $\alpha \leq \alpha_0$  verlassen. Da die Zahl der pro Raumwinkeleinheit auftretenden Dampf moleküle in einer cosinus-Verteilung von  $\alpha$  abhängt, ergibt sich die auf der Kondensationsfläche pro sec aufdampfende Substanzmenge

<sup>1</sup> Der Übergang vom Zeigerausschlag zur Kompensationsspannung ist für eine brauchbare Auswertung der Messungen unbedingt notwendig. Es hat sich nämlich gezeigt, daß der Zeigerausschlag selbst kein einwandfreies Maß für die auf die Waagschale ausgeübten Kräfte ist, da die Empfindlichkeit der Waage stark von äußeren Einflüssen abhängt. Das Verhältnis von mechanischer zu elektrischer Empfindlichkeit, also das Verhältnis der ausgeübten Kräfte zu den ausgleichenden Kompensationsspannungen blieb dagegen konstant.

<sup>2</sup> Vgl. hierzu auch [10], S. 694.

<sup>3</sup> Bez. der Bezeichnungen vgl. die Zusammenstellung am Anfang der Arbeit.



menge durch Integration über  $\alpha$  zu

$$S(\alpha_0) = S_0 \cdot \sin^2 \alpha_0. \quad (4)$$

Gemessen wird  $S(\alpha_0)$ , und daraus berechnet sich die Verdampfungsgeschwindigkeit der Substanz bezogen auf die Flächeneinheit

$$G = \frac{1}{q} \cdot S_0 = \frac{S(\alpha_0)}{q \cdot \sin^2 \alpha_0}. \quad (5)$$

Die Kraft  $K(\alpha_0)$ , die die auf die Waagschale auftreffenden Moleküle auf diese ausüben, berechnet sich ebenfalls durch Integration über alle Moleküle im Winkelbereich  $\alpha \leq \alpha_0$  zu

$$K(\alpha_0) = \frac{n \cdot m \bar{v}^2}{6} (1 - \cos^3 \alpha_0) \cdot q. \quad (6)$$

Da ferner nach gaskinetischem Gesetz der Dampfdruck

$$p = \frac{n \cdot m \bar{v}^2}{3} \quad (7)$$

ist, ergibt sich für  $K(\alpha_0)$ , das gemessen wird, folgender Zusammenhang mit  $p$ :

$$p = \frac{2 K(\alpha_0)}{q(1 - \cos^3 \alpha_0)}. \quad (8)$$

Diese Betrachtungen sind an eine Reihe von Näherungsannahmen gebunden, die zunächst aufgezählt und anschließend im einzelnen diskutiert werden sollen.

1. Für die Berechnung von Dampfdruck und Verdampfungsgeschwindigkeit wurde eine punktförmige Offenöffnung vorausgesetzt (Annahme einer  $\cos$ -Verteilung im Molekularstrahl).

2. Es wurde vollständige Kondensation des Dampfes auf der Waagschale angenommen.

3. Die Abweichung der statistischen Dichte und Geschwindigkeitsverteilung in der Nähe der endlichen Offenöffnung vom Zustand im thermischen Gleichgewicht, der der Gl. (3) zugrunde liegt, wurde vernachlässigt.

4. Der Einfluß des Strahlungsdruckes und des thermischen Molekulardruckes der Restgase wurde nicht berücksichtigt.

Zu 1. Die Dimensionierung der Apparatur wurde so getroffen, daß diese Korrekturen möglichst weit unterhalb der Fehlergrenze liegen. Eine Berechnung der Korrektur für die Verdampfungsgeschwindigkeit ist nach dem photometrischen Analogon (Beleuchtung einer Fläche durch eine Lichtquelle endlichen Durchmessers [19]) möglich. Sie beträgt für das größte Ofenloch —3%. Eine entsprechende Rechnung für die Druckmessung ergibt —2%.

Zu 2. Eine unvollständige Kondensation kann durch Reflektion nicht kondensierbarer Verunreinigungen der Substanz vorgetäuscht werden. Da sämtliche Substanzen vor der eigentlichen Messung längere Zeit ausgeheizt wurden, ist zu erhoffen, daß dieser Effekt i. a. nicht stört.

Bei der Messung einer Substanz mit einem Kondensationskoeffizienten  $\alpha$  ergibt sich eine scheinbare Verdampfungsgeschwindigkeit  $G' = \alpha G$  und ein scheinbarer Dampfdruck  $p' = p(2 - \alpha)$ . Für das scheinbare Molekulargewicht folgt dann nach (1)

$$M' = M \frac{\alpha^2}{(2 - \alpha)^2} \text{ bzw. für } \alpha = \frac{2}{\sqrt{M/M' + 1}}. \quad (9)$$

Durch Messung von Substanzen mit bekanntem Molekulargewicht konnte im Rahmen der Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmung kein Fall einer nicht vollständigen Kondensation mit Sicherheit nachgewiesen werden. Dabei ist zu beachten, daß die Bestimmung des Molekulargewichtes nicht sehr genau ist, da in die Berechnung zwei Meßwerte mit der zweiten Potenz (s. Gl. (13)) eingehen. Versuche von PEPERLS [13], eine Reflektion bzw. eine nicht vollständige Kondensation direkt nachzuweisen, blieben ohne Ergebnis.

Zu 3. Dieser Effekt hat eine Abkrümmung der Verdampfergeraden nach oben zur Folge. Messungen von KNUDSEN haben gezeigt, daß meßbare Abweichungen erst auftreten, wenn die freie Weglänge im Dampfraum vergleichbar wird mit den Abmessungen der Verdampferöffnung. Mit der vorliegenden Apparatur wurde dieser Effekt experimentell

überprüft. Dabei ergab sich, daß eine meßbare Abkrümmung erst bei Dampfdrücken über  $10^{-2}$  Torr auftrat. Damit ist mit diesem Wert gleichzeitig die obere Schranke für den Anwendungsbereich der Meßmethode gegeben.

Zu 4. Der Ofen ist so eingerichtet, daß sich auch bei abgeblendetem Molekularstrahl der Ofendeckel unter der Waagschale befindet. Experimentell konnte bis zu Ofentemperaturen von 400°C und kalter Waagschale keiner der beiden Effekte nachgewiesen werden.

Aus den Formeln (5) und (8) berechnet sich dann gemeinsam mit (2) der Dampfdruck  $p$  und die Verdampfungsgeschwindigkeit  $G$ :

$$p_{1,2,3} = \frac{2 K(\alpha_0)}{q_{1,2,3} (1 - \cos^3 \alpha_0)} = \frac{2 \Delta U \cdot k}{q_{1,2,3} (1 - \cos^3 \alpha_0)}, \quad (10)$$

$$G_{1,2,3} = \frac{S(\alpha_0)}{\sin^2 \alpha_0 \cdot q_{1,2,3}} = \frac{\frac{dU}{dt} k}{g \cdot q_{1,2,3} \sin^2 \alpha_0}. \quad (11)$$

Ferner durch Kombination von (10) und (11) mit der HERTZschen Beziehung (1)

$$p(G_1) = \sqrt{\frac{2 \pi R T}{M} \frac{dU}{dt} \frac{k}{g \cdot q_1 \sin^2 \alpha_0}}, \quad (12)$$

$$M = 2 \pi R T \frac{(dU/dt)^2}{\Delta U^2 g^2} \frac{(1 - \cos^3 \alpha_0)^2}{(2 \sin^2 \alpha_0)^2}. \quad (13)$$

Aus der numerischen Auswertung der Gln. (10) bis (13) ergibt sich mit dem Wert von

$$k = 0,0138 \frac{\text{dyn}}{\text{mVolt}},$$

mit den Ofenquerschnitten

$$\begin{aligned} q_1 &= 10,54 \text{ mm}^2 \\ q_2 &= 3,68 \text{ mm}^2 \\ q_3 &= 0,155 \text{ mm}^2 \end{aligned}$$

und mit

$$\alpha_0 = 42^\circ:$$

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= 3,28 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Torr}}{\text{mVolt}} \cdot \Delta U \\ p_2 &= 9,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Torr}}{\text{mVolt}} \cdot \Delta U \\ p_3 &= 2,22 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Torr}}{\text{mVolt}} \cdot \Delta U \end{aligned} \right\} \pm 10\% \quad (14)$$

$$p(G_1) = 5,0 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{T}{M} \frac{\text{Torr sec}}{\text{mVolt}} \cdot \frac{dU}{dt}} \pm 10\% \quad (15)$$

$$M = 231 T \cdot \left( \frac{dU/dt}{U p} \right)^2 g/\text{Mol} \pm 20\%. \quad (16)$$

Die Bestimmung von  $dU/dt$  ist wegen der großen Zahl von Meßpunkten sehr genau. Dagegen ist die Messung von  $\Delta U$  mit relativ großen Fehlern behaftet. Die Schwierigkeit liegt dabei in der genauen Bestimmung der Anfangs- und Endpunkte des Verdampfungsvorganges. Da die systematischen Fehler (Trägheit der Waage, Reibung der Waage) klein gegen die statistischen Fehler sind, wurden als Maß für die Fehlergrenzen bei der Bestimmung von  $\Delta U$  die Differenzen der Werte  $\Delta U$  zu Anfang und Ende des Verdampfungsvorganges genommen. Die Fehlergrenzen liegen dabei größtenteils unter  $\pm 6\%$ . Wo die Streuungen über diesen Wert hinausgingen, wurde der Druck nach Gl. (15) aus der Verdampfungsgeschwindigkeit bestimmt, wobei das aus anderen Meßwerten nach Gl. (16) bestimmte Molekulargewicht eingesetzt wurde.

Eine direkte Druckmessung läßt sich nach Gl. (14) bis etwa  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr durchführen. Bei niedrigeren Drücken wurde Gl. (15) benutzt. Dabei lassen sich bei Verdampfungszeiten von etwa 1 Stunde Drucke bis zu  $10^{-7}$  Torr messen.



Auf die Messungen selbst wird im letzten Teil nach der Beschreibung der photoelektrischen Registrierung eingegangen.

### 5. Die photoelektrische Kompensation und Registrierung

Die laufende visuelle Ablesung und Kompensation und die anschließend notwendige graphische Auswertung ist sehr umständlich und zeitraubend und erfordert eine große Geschicklichkeit, so daß dieses Verfahren für Reihenmessungen nicht sehr geeignet ist. Da während der Messung immer nur einzelne Punkte aufgenommen werden, ist es weiterhin nicht möglich, Feinheiten, Unregelmäßigkeiten und evtl. Meßfehler sofort zu erkennen und schnell veränderliche Vorgänge zu verfolgen.

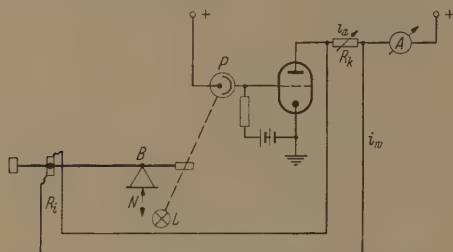


Abb. 3. Schema der Kompensationsschaltung.  
L Lichtquelle; P Photozelle; A Anzeigeelement; B Waagebalken;  
N Drehmoment;  $R_i$  innerer Widerstand der Drehspule;  
 $R_k$  Kompensationswiderstand.

Um nun dieses Meßverfahren für Reihen- und Kontrollmessungen in größerem Rahmen geeignet zu machen, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit ein photoelektrisches Kompensations- und Registrierverfahren entwickelt. Dieses Verfahren beruht auf dem Prinzip des lichtelektrischen Verstärkers.

Das während der Messung auf die Waage wirkende veränderliche Drehmoment wird durch einen Strom durch das Drehspulsystem der Waage immer in der Weise kompensiert, daß der Ausschlag von seinem Sollwert nicht abweicht (bzw. nur unwesentlich abweicht). Dieser Kompensationsstrom ist dem Drehmoment proportional und wird auf einem Stromschreiber aufgezeichnet. Durch eine entsprechende lichtelektrische Schaltung wird der Kompensationsstrom selbsttätig erzeugt. Das Schema der Anordnung zeigt Abb. 3. Durch die Lichtquelle (L) wird das Ende des Waagebalkens (B) als Schattenbild auf die Photozelle (P) abgebildet. Ändert sich nun der Ausschlag des Waagebalkens durch Einwirkung eines Drehmomentes  $N$  auf die Waage, so ändert sich die Beleuchtung und damit der Widerstand der Photozelle. Durch diese Widerstandsänderung wird die nachfolgende Verstärkerstufe gesteuert. Ein durch das Verhältnis des Kompensationswiderstandes  $R_k$  und des inneren Widerstandes  $R_i$  gegebener Bruchteil  $i_w$  des Anodenstromes  $i_a$  fließt durch die Drehspule der Waage, die nun so gepolt ist, daß die Änderung des mechanischen Drehmomentes durch das elektrische Moment der Spule (annähernd) kompensiert wird. Das Anzeigeelement (A) zeigt dann eine Stromänderung an, die dem Drehmoment  $N$  und damit der Gewichtsänderung der Waagschale proportional ist. Durch den variablen Kompensationswiderstand  $R_k$  wird der Grad der Kompensation und damit die Anzeigempfindlichkeit eingestellt.

Diese photoelektrische Kompensation hat gegenüber der visuellen Registriermethode den Vorteil, daß die zeitliche Abhängigkeit der Belastung der Waage bei einem Meßvorgang direkt auf dem Schreiber registriert wird. Ein Beispiel einer solchen Meßkurve zeigt Abb. 2. Weiter ist es möglich, durch Änderung des Kompensationsfaktors die Anzeigempfindlichkeit über einen großen Meßbereich optimal einzustellen.

### 6. Automatische Kompensation der Waage [11], [12]

Die photoelektrische Kompensationseinrichtung ist im Prinzip ein Regelkreis. Die Regelstrecke ist in dieser Anordnung die Waage mit dem Drehspulsystem. Die zu regelnde Größe ist der Ausschlag  $\varphi$ . Die Stellgröße ist der Strom  $i_w$ , der durch die Drehspule fließt. Auf die Regelstrecke wirkt als Störgröße ein veränderliches Drehmoment  $N$ , das gemessen und kompensiert werden soll. Der Regler besteht aus der Photozelle als Meßglied und dem Verstärker. Die Ausgangsgröße des Reglers ist der Strom  $i_a$ , der durch den Schreiber  $S$  und durch den variablen Kompensationswiderstand  $R_k$  fließt. Ein Bruchteil dieses Stromes, gegeben durch den Kompensationsfaktor

$$\gamma = \frac{R_k}{R_k + R_i} \quad (17)$$

wirkt als Stellgröße  $i_w$  auf die Drehspule

$$i_w = \gamma i_a.$$

Die Differentialgleichung des Regelkreises bei Einwirkung eines Drehmomentes  $N$  auf die Waage lautet:

$$I \frac{d^2 i_a}{dt^2} + \varrho \frac{di_a}{dt} + D(1 + \gamma v) i_a = \frac{vD}{I} N. \quad (18)$$

( $v$  = Verstärkungsfaktor des offenen Regelkreises).

Im Falle des Gleichgewichtes gilt für  $N$

$$N = I \left( \gamma + \frac{1}{v} \right) \Delta i_a. \quad (19)$$

Das während der Messung des Dampfdruckes auf die Waage wirkende veränderliche Drehmoment  $N$  wird durch den Ausgangsstrom  $i_a$  nach (19) gemessen und durch den Schreiber registriert. Der Vorteil einer solchen Anordnung liegt nun darin, daß der Verstärkungsfaktor  $v$ , der im wesentlichen durch die Lichtstärke der optischen Abbildung, durch die Empfindlichkeit der Photozellen und durch die elektrische Verstärkung gegeben ist, wenn

$$\frac{1}{v} \ll \gamma \quad (20)$$

ist, nicht in das Meßergebnis eingeht und somit nicht unbedingt konstant und reproduzierbar sein braucht. Solange (20) gilt, ist die Proportionalität von  $i_a$  und  $N$  nur gegeben durch das Produkt aus Galvanometerkonstante  $I$  und Kompensationsfaktor  $\gamma$ . Durch den Kompensationsfaktor ist die Meßempfindlichkeit bestimmt, die durch Änderung von  $R_k$  nach (17) eingestellt werden kann.

### 7. Beschreibung der Regelkreisglieder

Gerätetechnisch ist der Regler aufgebaut aus dem Geber, dem Kompensationsteil und der Waage. Diese

<sup>1</sup> Eine eingehende Beschreibung der photoelektrischen Methode und der dabei auftretenden regeltechnischen Probleme wird in den „Forschungsberichten des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums des Landes Nordrhein-Westfalen“ in Westdeutschen Verlag Köln und Opladen erfolgen.

Siehe auch Fußnote Abs. 2.

einzelnen Elemente sind auf dem elektrischen Schaltbild Abb. 4 hervorgehoben und sollen im folgenden einzeln beschrieben werden.

a) Der Geber enthält die Meßeinrichtung und die Verstärkerstufe. Die Meßeinrichtung besteht aus zwei Photozellen (Type Pressler N/320 GCsKe). Der Zeiger des Waagebalkens — eine Aluminiumfolie — (s. Abb. 3) wird als Schattenbild über einen Lichtweg von etwa 1 m auf die Photozellen abgebildet. Die beiden Photozellen werden im gleichen Maße vom Schattenbild gedeckt und sind nach Art einer Brücke geschaltet. Durch diese Anordnung wird erreicht, daß eine Änderung der Lichtstärke der Abbildung oder des Streulichtes auf das Gitterpotential keinen Einfluß hat. Die Verstärkerstufe besteht aus einer als Triode geschalteten Pentode EF 80, die sich gleich hinter den Photozellen im Geber befindet.

b) Im Kompensationsteil befinden sich der stufenweise umschaltbare Kompensationswiderstand  $R_k$  und die Dämpfungsschaltung. Durch eine parallel zum Schreiber liegende höhere Spannung mit einem Vorwiderstand  $R_s$  wird der flache Teil der Kennlinie des Verstärkers abgeschnitten.

Zur Erzielung eines stabilen Regelverlaufes mußte der Regler mit einem dämpfenden Element versehen werden. Auf Grund von Gl. (18), deren Lösungen gedämpfte Schwingungen darstellen, ist eine Instabilität an sich nicht zu erwarten. Sie kann jedoch durch eine geringe Phasenverschiebung zwischen Eingangs- und Ausgangsgröße des Reglers hervorgerufen werden. Eine hinreichende Dämpfung wurde erreicht durch Vorschaltung eines  $RC$ -Gliedes vor die Drehspule der Waage gem. Abb. 4:  $R_c C_1 \dots C_5$ .

Für die Kapazität des Kondensators ergibt sich auf Grund regeltechnischer Rechnungen für den aperiodischen Grenzfall:

$$C = \frac{2}{R_c v \gamma} \sqrt{\frac{J}{D} (1 + v \gamma)}. \quad (21)$$

Durch diese Anordnung ist es möglich, den Regelverlauf im gesamten in Frage kommenden Meßbereich annähernd aperiodisch einzustellen. Zur Behebung der Trägheit des Regelkreises wurde parallel zur Drehspule ein weiteres  $RC$ -Glieder ( $R_i$  und  $C_a$ ) geschaltet, das die Wirkung eines Vorhaltes hat.

c) Das Drehspulsystem der Waage hat neben der eigentlichen Meßwicklung  $M$  ( $R_i = 3600 \Omega$ ) eine zweite Wicklung  $K$  ( $R_i = 50 \Omega$ ), die über einen Spannungsteiler  $Sp$  an einer Trockenbatterie liegt. Hierdurch ist es möglich, die Waage nach jeder Messung ohne Eingriff in den Regler wieder in die Ausgangsstellung zu

bringen. Die elektrischen und mechanischen Daten der Waage betragen:

Richtmoment:  $D = 87 \text{ dyn} \cdot \text{cm}$

Schwingungsdauer:  $\tau_0 = 1,4 \text{ sec}$

Trägheitsmoment:  $J = 4,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^2$

Galvanometerkonstante:  $\Gamma = 5,8 \cdot 10^5 \text{ Gauß} \cdot \text{cm}^2$ .

### 8. Meßbereich und Empfindlichkeit

Der aus dem Ofen austretende Molekularstrahl übt auf die Waagschale eine Kraft  $K(\alpha_0)$  aus (s. Gl. (8)). Das durch diese Kraft hervorgerufene Drehmoment  $N$  ist gleich

$$N = K(\alpha_0) l. \quad (22)$$

Daraus ergibt sich zusammen mit (19)

$$\frac{1}{2} p q_{1,2} l (1 - \cos^3 \alpha_0) = \Gamma \left( 1 + \frac{1}{v \gamma} \right) \gamma \Delta i_a, \quad (23)$$

$$p = \frac{2 \Gamma}{l q_{1,2} (1 - \cos^3 \alpha_0)} \gamma \left( 1 + \frac{1}{v \gamma} \right) \Delta i_a. \quad (24)$$

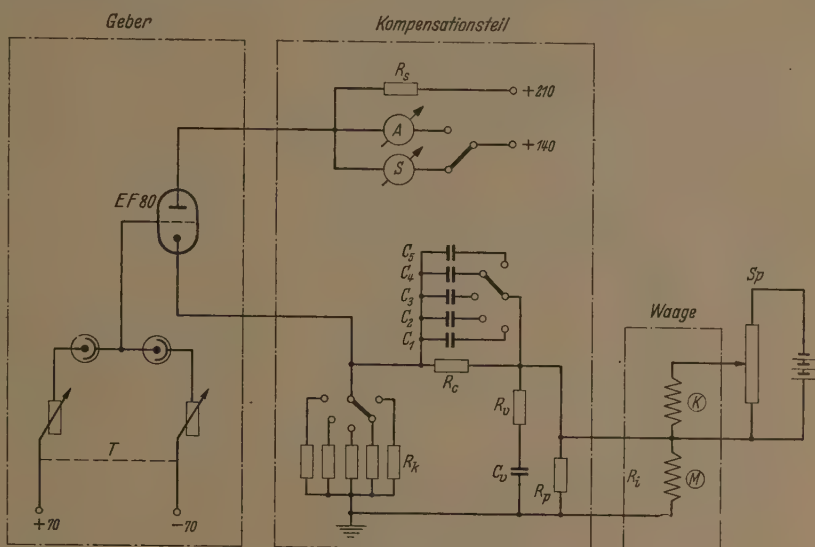


Abb. 4. Elektrisches Schaltbild.

$T \ 2 \times 5 \text{ M}\Omega$ ;  $R_1 \ 20 \text{ K}\Omega$ ;  $R_2 \ 2 \dots 250 \Omega$ ;  $R_3 \ 9500 \Omega$ ;  $R_4 \ 200 \Omega$ ;  $R_5 \ 200 \Omega$ ;  $R_6 \ 3600 \Omega$ ;  $C_1 \ 1 \mu\text{F}$ ;  $C_2 \ 2 \mu\text{F}$ ;  $C_3 \ 4 \mu\text{F}$ ;  $C_4 \ 8 \mu\text{F}$ ;  $C_5 \ 16 \mu\text{F}$ ;  $C_6 \ 200 \mu\text{F}$ .

Die Verdampfungsgeschwindigkeit der Substanz und das Molekulargewicht berechnen sich entsprechend

$$G = \frac{\Gamma}{l q_{1,2} g \sin^2 \alpha_0} \gamma \left( 1 + \frac{1}{v \gamma} \right) \frac{di_a}{dt}, \quad (25)$$

$$M = \frac{2 \pi R T}{g^2} \left[ \frac{1 - \cos^3 \alpha_0}{2 \sin^2 \alpha_0} \right]^2 \left[ \frac{di_a}{dt} \frac{1}{\gamma} \right]^2 \quad (26)$$

und der Dampfdruck aus der Verdampfungsgeschwindigkeit

$$p(G) = \frac{\sqrt{2 \pi R T}}{l q_{1,2} g \sin^2 \alpha_0} \sqrt{\frac{T}{M}} \gamma \left( 1 + \frac{1}{v \gamma} \right) \frac{di_a}{dt}. \quad (27)$$

Die Größen von  $l$ ,  $q$  und  $\alpha_0$  sind durch die Geometrie der Anordnung gegeben, so daß lediglich  $\Gamma$  durch Eichung der Waage bestimmt werden muß. Diese Eichung erfolgt in gleicher Weise, wie sie im ersten Teil beschrieben wurde, jedoch wird die durch den Abwurf des Reiterchens hervorgerufene Belastungsänderung der Waage als Stromdifferenz  $\Delta i_a$  auf dem Schreiber unmittelbar abgelesen. Der Zusammenhang zwischen  $\Delta i_a$  und der



Belastungsänderung ist nach (19) und (22) gegeben und

$$\mu g r = \Gamma \left( 1 + \frac{1}{v\gamma} \right) \gamma \Delta i_a, \quad (28)$$

und damit wird

$$\Gamma = \frac{\mu r g}{\gamma \left( 1 + \frac{1}{v\gamma} \Delta i_a \right)}. \quad (29)$$

Der Ofendeckel hat zwei Öffnungen mit verschiedenen Querschnitten:

$$q_1 = 12,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$q_2 = 0,92 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2.$$

(Es wurde ein anderer Ofen verwendet als der im ersten Teil beschriebene.)

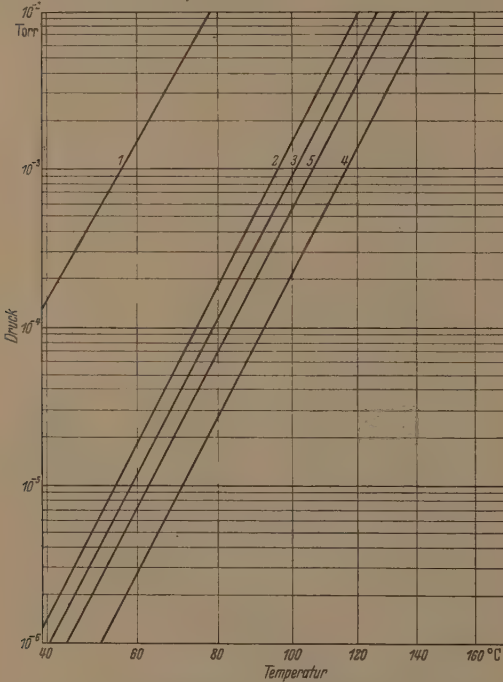


Abb. 5. Zusammenstellung der Dampfdruckkurven von:  
1 Butylphthalat; 2 Octoil; 3 Narcoil 40; 4 Octoil S; 5 Di-n-octylphthalat.

Die Länge des Waagebalkens<sup>1</sup> beträgt 10 cm. Die numerische Auswertung der Gln. (24) bis (27) ergibt dann mit den Werten von  $\sin^2 \alpha_0 = 0,57$  und  $(1 - \cos^2 \alpha_0) = 0,72$  und dem Wert von  $\Gamma$  (siehe Abs. 7), wenn  $\Delta i_a$  in Milliampère gemessen wird<sup>2</sup>:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= 0,95 \gamma \left( 1 + \frac{1}{v\gamma} \right) \Delta i_a \quad [\text{Torr}] \\ p_2 &= 13,2 \gamma \left( 1 + \frac{1}{v\gamma} \right) \Delta i_a \quad [\text{Torr}] \end{aligned} \right\} (24a)$$

$$\left. \begin{aligned} G_1 &= 0,81 \gamma \left( 1 + \frac{1}{v\gamma} \frac{di_a}{dt} \right) \quad [\text{g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}] \\ G_2 &= 11,3 \gamma \left( 1 + \frac{1}{v\gamma} \frac{di_a}{dt} \right) \quad [\text{g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}] \end{aligned} \right\} (25a)$$

<sup>1</sup> Für diesen Teil der Arbeit wurde ein anderes Drehspeulsystem verwendet und eine neue Waage gebaut, deren Daten nicht mit der im ersten Teil verwendeten übereinstimmen.

<sup>2</sup> Die Gln. (24a) bis (27a) entsprechen natürlich den Gln. (14), (15) und (16), wie sie für die visuelle Methode gefunden wurden. Während bei der letzteren  $\Delta U$  bzw.  $dU/dt$  die Meßgrößen sind, wird bei der photoelektrischen Methode  $\Delta i_a$  bzw.  $di_a/dt$  gemessen.

$$M = 216 T \left( \frac{di_a}{dt} \frac{1}{\Delta i_a} \right)^2 \quad [\text{g/Mol}] \quad (26)$$

$$p(G_1) = 13,9 \sqrt{\frac{T}{M}} \gamma \left( 1 + \frac{1}{v\gamma} \right) \frac{di_a}{dt} \quad [\text{Torr}]. \quad (27a)$$

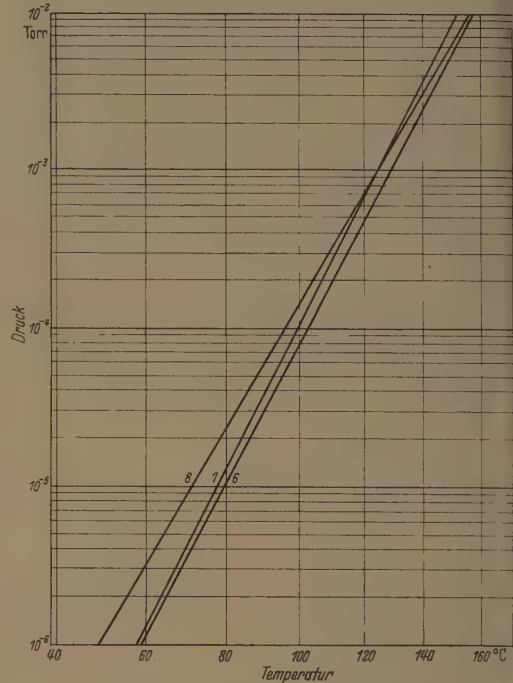


Abb. 6. Zusammenstellung der Dampfdruckkurven von:  
6 Leybold-Öl F; 7 Leybold-Öl H; 8 Apiezon-Öl E.

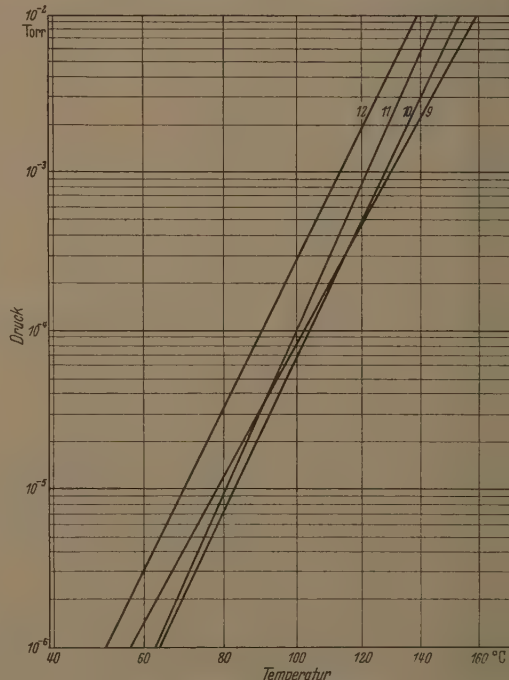


Abb. 7. Zusammenstellung der Dampfdruckkurven von:  
9 Apiezon-Öl C; 10 Silicon DC 703; 11 Silicon-Öl; 12 Trikresylphosphat.

Der niedrigste Druck, der nach Gl. (24) direkt gemessen werden kann, ist durch den Verstärkungsfaktor  $v$  nach Bedingung (20) gegeben und beträgt  $10^{-5}$  Torr, der höchste  $1 \cdot 10^{-2}$  Torr.

Eine einzelne Messung dauert etwa 30–40 sec. Dampfdrucke bis  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr lassen sich aus dem bei höheren Drucken bestimmten Molekulargewicht (6a) und der über längere Zeit gemessenen Aufampfigeschwindigkeit nach (27a) berechnen. Durch Änderung des Kompensationsfaktors nach Gl. (17) kann nun die Anzeigeempfindlichkeit jeweils so eingestellt werden, daß der Ausschlag auf dem Schreiber bei Öffnung oder Schließung des Ofens über den ganzen Meßbereich von  $10^{-2}$  bis  $10^{-5}$  Torr etwa 1 mA trägt (Vollausschlag 6 mA).

Mit der Waage lassen sich bei der empfindlichsten Einstellung Gewichtsänderungen von weniger als  $10^{-7}$  g/sec nachweisen. Die Nullpunktswanderung beträgt über 5 min etwa  $1 \cdot 10^{-7}$  g (oder 0,2 mA auf dem Schreiber).

Die Genauigkeit der Druckmessung liegt je nach Meßbereich zwischen 5 und 20%, die der Molekulargewichtsbestimmung beträgt 20%. Die Verdampfungswärme läßt sich aus der Steigung der Dampfdruckkurve auf etwa 2% genau bestimmen.

### 9. Meßergebnisse

Mit diesem Meßverfahren wurden zunächst die Dampfdruckkurven einer Reihe von Hochvakuum-pumpentreibmitteln und Dichtungsfetten gemessen<sup>1</sup>. Für das Meßverfahren und für die Beurteilung der Dampfdruckkurven ist es nun sehr wesentlich, ob die zu untersuchende Substanz chemisch einheitlich ist, oder ob sie sich aus einer mehr oder weniger großen Anzahl von Komponenten mit unterschiedlichen Dampfdrucken zusammensetzt. Im Falle einer chemisch einheitlichen Substanz ist die Dampfdruckmessung ohne Schwierigkeit durchführbar, die Dampfdruckkurve ist eindeutig. Besteht die Substanz jedoch, wie es bei vielen technischen Produkten der Fall ist,

<sup>1</sup> Die Dampfdruckkurven einer größeren Anzahl von organischen höhermolekularen flüssigen und festen Substanzen wurden inzwischen von PEPERLE [13] gemessen und werden in Kürze veröffentlicht.

aus mehreren Komponenten, so ist neben der Ausheizung von leicht flüchtigen Verunreinigungen, die praktisch in jeder Substanz gelöst sind, zu beachten, daß sich die Zusammensetzung der Probe im Verdampferofen durch Verdampfung der leicht flüchtigen Teile im Laufe einer Meßreihe ändern kann (siehe Verdampfungsanalyse). Praktisch wurde bei solchen Substanzen so verfahren, daß die Ausheizung so lange fortgesetzt wurde, bis sich der Dampfdruck im Laufe der Zeit nur unwesentlich änderte, d. h. es wurde die Dampfdruckkurve der hauptsächlich vorliegenden Komponente gemessen. Daß diese Dampfdruckkurve nur dann die richtigen Dampfdrucke ergibt, wenn die Verdampfungsbedingungen ähnlich wie bei der Dampfdruckmessung sind, ist durchaus einzusehen<sup>1</sup>.

Abb. 5 zeigt die Dampfdruckkurven von 5 einheitlichen Substanzen, die bis auf die letzte als Treibmittel für Diffusionspumpen und Dampfstrahlpumpen verwendet werden. Es handelt sich dabei um:

1. Butylphthalat
2. Octoil
3. Narcoil 40
4. Octoil S
5. Di-n-octylphthalat.

Die einzelnen Daten der verschiedenen Substanzen sind in Tab. I aufgeführt. Die Konstanten A und B ergeben sich aus der Formel für die Dampfdruckkurve

$$\log p = A - B/T \quad (p \text{ in Torr}).$$

Die Dampfdruckkurven von Butylphthalat, Octoil und Octoil S stimmen gut mit den vom Hersteller angegebenen Daten überein [14].

Weiter wurden die Dampfdruckkurven mehrerer chemisch heterogener Pumpentreibmittel gemessen (s. Abb. 6 und 7):

6. LEYBOLD-Öl F
7. LEYBOLD-Öl H
8. Apiezon-Öl E
9. Apiezon-Öl C
10. Silicon DC 703
11. Silicon-Öl
12. Trikresylphosphat<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> REICH wird auf diese Fragen in einer weiteren Arbeit über den Enddruck von Öldiffusionspumpen näher eingehen.

<sup>2</sup> Trikresylphosphat ist ebenso wie die Clophene ein Isomerengemisch, dessen einzelne Komponenten verschiedene Dampfdrucke haben und zählt somit zu den heterogenen Substanzen.

Tabelle I. Zusammenstellung der Ergebnisse.

Substanz	Chem. Zusammensetzung	Hersteller	Herstell.-Jahr	Chem. Mol.-Gew.	Gemess. Mol.-Gew.	A	B	$Q_L$ [kcal/Mol.]
1. Butylphthalat (a)	Di-n-butylphthalat	Cons. Vac. Corp.	1954	278	$265 \pm 20$	12,88	5240	24,0
2. Octoil (a)	Di-2-äthylhexylphthalat	Cons. Vac. Corp.	1954	390	$375 \pm 25$	13,10	5920	27,1
3. Narcoil 40 (a)	Di-3,5,5-trimethylhexylphthalat	Nat. Res. Corp.	1954	418	$394 \pm 25$	12,95	5950	27,2
4. Octoil S (a)	Di-2-äthylhexylsebazat	Cons. Vac. Corp.	1954	426	$410 \pm 30$	12,50	6000	27,4
5. Oktylphthalat (a)	Di-n-oktylphthalat	—	—	390	$385 \pm 20$	13,00	5965	27,25
6. Leybold-Öl F (b)	Gemisch aus Kohlenwasserstoffen	Leybold Köln	1950	—	$360 \pm 50$	10,43	5430	24,83
7. Leybold-Öl H (b)		Leybold Köln	1950	—	$385 \pm 40$	11,82	5900	26,9
8. Apiezon-Öl E (b)		BASF, Ludwigshafen	1950	—	$290 \pm 30$	9,30	5100	23,3
9. Apiezon-Öl C (b)		Metropolitan-Vick. Electrical Co.	1952	—	$450 \pm 70$	11,67	5925	27,1
10. Siliconoil DC 703 (b)	Chloriertes Benzol	Dow Corning Corp.	1953	—	$570 \pm 90$	12,32	6165	28,2
11. Siliconöl (b)		Bayer, Leverkusen	1950	—	$460 \pm 75$	14,55	6920	31,6
12. Trikresylphosphat (b)		—	—	370	$354 \pm 25$	13,28	6275	28,7
13. Clophen A 30 (b)		Bayer Leverkusen	1950	—	$190 \pm 25$	10,05	4005	18,28
14. Clophen A 40 (b)	Gemisch aus schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen	Bayer Leverkusen	1950	—	$205 \pm 20$	10,15	4135	18,92
15. Clophen A 50 (b)		Bayer-Leverkusen	1950	—	$225 \pm 30$	10,15	4350	19,87
16. Apiezon-Fett P (b)		Leybold Köln	1950	—	$410 \pm 70$	13,91	7590	34,6
17. Apiezon-Fett S (b)		Leybold Köln	1950	—	$460 \pm 60$	12,52	7045	32,2
18. Apiezon-Fett R (b)	—	Leybold Köln	1950	—	$660 \pm 100$	12,54	7050	32,2
19. Siliconfett (b)		Dow Corning Corp.	1950	—	$800 \pm 120$	10,17	6735	30,8

(a) Messungen von REICH.

(b) Messungen von HERLET.



Die Kurven von Silicon DC 703 und Apiezonöl C liegen im Bereich der Messungen anderer Autoren. Aus den oben erwähnten Gründen ist es durchaus verständlich, daß bei diesen heterogenen Substanzen keine

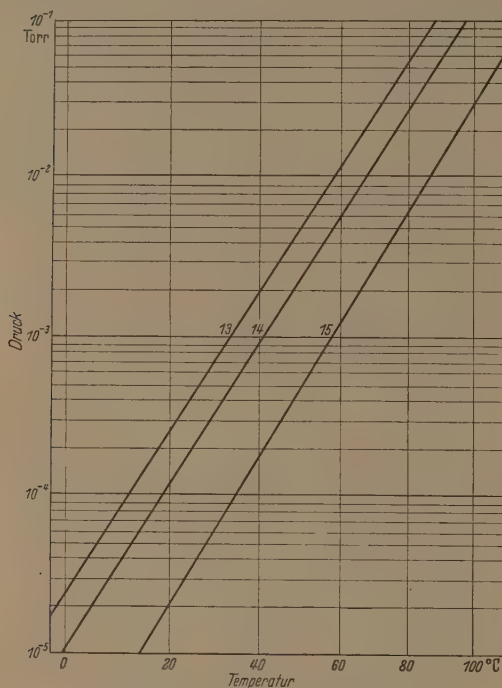


Abb. 8. Zusammenstellung der Dampfdruckkurven von:  
13 Clophen A 30; 14 Clophen A 40; 15 Clophen A 50.

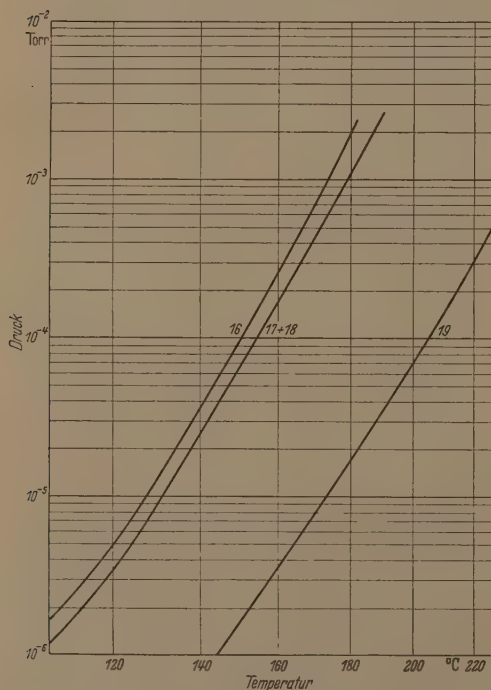


Abb. 9. Zusammenstellung der Dampfdruckkurven von:  
16 Apiezon-Fett P; 17 Apiezon-Fett R; 18 Apiezon-Fett S; 19 Silicon-Fett.

so gute Übereinstimmung mit anderen Angaben zu erwarten ist wie bei einheitlichen Stoffen.

Abb. 8 zeigt die Dampfdruckkurven der Reihe Clophene, die als Treibmittel für Dampfstrahlpumpe und als Imprägniermittel verwendet werden.

13. Clophen A 30

14. Clophen A 40

15. Clophen A 50.

Die Bestimmung der Dampfdruckkurven von Dichtungsfetten (Abb. 9) ist nicht ganz frei von Willkür, da sich die Fette infolge ihres niedrigen Dampfdruckes nur schlecht ausheizen lassen. Die Ergebnisse sind als Anhalt für den Dampfdruckbereich aufzufassen.

16. Apiezon-Fett P

17. Apiezon-Fett R

18. Apiezon-Fett S

19. Silicon-Fett.

### 10. Verdampfungsanalyse

Die Bestimmung der Dampfdruckkurven von Substanzen, die aus einem Gemisch bestehen, also che

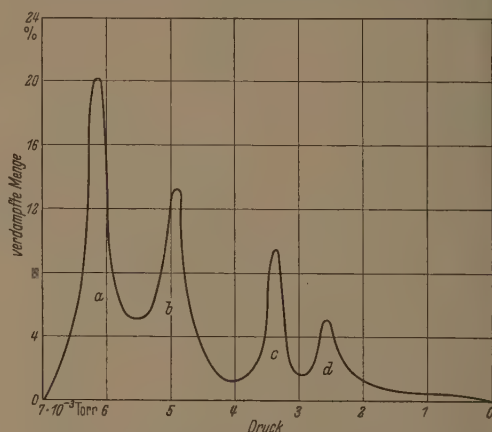


Abb. 10. Verdampfungsanalyse eines Gemisches aus je 25%:  
a Octol; b Narcoll 40; c Di-n-octylphthalat; d Octol S, Verdampfungs-  
temperatur;  $T = 125^\circ \text{C}$ .

misch nicht einheitlich sind, ist insofern problematisch als sich, wie schon oben erwähnt, die Zusammensetzung der Probe im Ofen im Verlaufe einer Meßreihe ändern kann. Eine solche Änderung der Zusammensetzung bewirkt, daß der Dampfdruck der Substanz kleiner wird. Man kann nun andererseits durch Verfolgung der Abnahme des Dampfdruckes im Laufe der Zeit einen Überblick über die Zusammensetzung der Substanz erhalten, die als Verdampfungsanalyse bezeichnet werden soll.

Das Verfahren zur Durchführung der Verdampfungsanalyse besteht darin, daß der Dampfdruck der Substanz bei konstanter Temperatur in bestimmten Zeitabständen gemessen wird, bis die eingefüllte Probe restlos verdampft ist. Da sich weiter aus der Messung der Verdampfungs geschwindigkeit die zwischen zwei Meßpunkten verdampfte Menge berechnen läßt, erhält man so einen Zusammenhang zwischen Dampfdruck und verdampfter Menge.

Entnimmt man nun aus einer solchen Verdampfungskurve diejenigen Mengen, die in einem bestimmten Druckbereich verdampft sind (in diesen

Beispiel betrug der Druckbereich  $0,25 \cdot 10^{-3}$  Torr) und trägt sie gegen den jeweiligen mittleren Druck auf, so erhält man die Verdampfungsanalyse, wie sie in Abb. 10 wiedergegeben ist. (Es handelt sich dabei im Prinzip um eine graphische Differentiation.) Die vier Maxima zeigen, daß mit dieser Methode einzelne Komponenten eines Gemisches zu trennen sind. Die Dampfdrucke der reinen Substanzen bei der gegebenen Temperatur betragen:  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Torr (a),  $7,5 \cdot 10^{-3}$  Torr (b),  $4,3 \cdot 10^{-3}$  Torr (c) und  $1,8 \cdot 10^{-3}$  Torr (d).

### Zusammenfassung

1. Dampfdruckmessungen werden nach einer Methode durchgeführt, bei der der Sättigungsdampfdruck und die Verdampfungsgeschwindigkeit im Hochvakuum mit Hilfe einer hochempfindlichen Drehschleife gleichzeitig gemessen werden. Die benutzte Meßapparatur, die einen Dampfdruckbereich zwischen  $0,7$  Torr und  $10^{-2}$  Torr erfaßt, wird beschrieben.

2. Die Dampfdruckkurven von 19 technisch wichtigen Substanzen wurden gemessen. Der Temperaturbereich lag dabei zwischen Zimmertemperatur und  $250^\circ\text{C}$ . Die Molekulargewichte der untersuchten Substanzen wurden aus den zugehörigen Werten von Dampfdruck und Verdampfungsgeschwindigkeit berechnet.

3. Durch laufende Messung des Dampfdruckes eines bei konstanter Temperatur verdampfenden Substanzgemisches konnte eine Unterscheidung der einzelnen Komponenten erzielt werden. Eine solche

„Verdampfungsanalyse“ ermöglicht eine qualitative Aussage über die Zusammensetzung des Gemisches auch dann, wenn sich die Dampfdrucke der einzelnen Komponenten nur wenig unterscheiden.

Wir danken der Firma *E. Leybold's Nachfolger* für apparative Unterstützung und einer von uns (G. R.) dem Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen und der *Max Buchner-Stiftung* für die Zurverfügung-Stellung von persönlichen und sachlichen Mitteln. Unser ganz besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Ing. R. JAECKEL.

**Literatur.** [1] MAYER, H.: Z. Physik **67**, 264 (1931). — [2] SEYDEL, G.: Z. techn. Phys. **16**, 107 (1935). — [3] NEUMANN, K. u. E. VÖLKER: Z. phys. Chem. **A 161**, 33 (1932). — [4] VERHOEK, F. H. u. A. L. MARSHALL: J. Am. Chem. Soc. **61**, 2737 (1939). — [5] KNUDSEN, M.: Ann. d. Phys. **28**, 75 (1909). — [6] KAPFF, S. F. u. R. B. JACOBS: Rev. Sci. Instr. **18**, 581 (1947). — [7] VOLMER, M.: Z. phys. Chem.: Bodenst. Festband **S. 863** (1931). — [8] MIESCHER, E. Helv. phys. acta, **XIV**, 507 (1941). — [9] METZGER, F.: Helv. phys. acta **XVI** 323 (1943). — [10] WESSEL, G. und W. PAUL: Z. Phys. **124**, 691 (1948). — [11] OPPELT, W.: „Kleines Handbuch technischer Regelvorgänge“, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr. 1954. — [12] OLDENBOURG, R. C. u. H. SARTORIUS: „Dynamik selbsttätiger Regelungen“, Bd. I, Oldenbourg, München 1951. — [13] PEPPERLE, W.: Diplomarbeit Bonn 1956. — [14] CVC Data sheet über Pumpentreibmittel. — [15] HERLET, A.: Phys. Bl. **5**, 523 (1949). — [16] REICH, G.: Phys. Verh. **4**, 213 (1953). — [17] HERLET, A.: Dissertation Bonn (1951). — [18] REICH, G.: Dissertation Bonn (1955). — [19] ROHR, M. v.: Die Bilderzeugung in optischen Instrumenten. Berlin 1904.

Dr. A. HERLET und Dr. G. REICH,  
Physikalisches Institut der Universität Bonn.

## Der Enddruck von Öldiffusionspumpen unter besonderer Berücksichtigung des Dampfdruckes der Treibmittel

Von G. REICH

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 24. August 1956)

### 1. Einleitung

Seit man als Treibmittel für Diffusionspumpen höhermolekulare organische Substanzen verwendet, ist die Frage, welcher Enddruck<sup>1</sup> mit diesen Treibmitteln erreicht werden kann, immer wieder das Ziel eingehender Untersuchungen gewesen [1–5]. Diese Frage ist einerseits von grundsätzlichem Interesse. Andererseits ist es von großer Bedeutung, die Zusammensetzung der Gase und Dämpfe zu kennen, durch die der Enddruck gegeben ist. Diese Substanzen gelangen — soweit sie aus der Pumpe stammen — durch Rückströmung in den Rezipienten und bilden dort Adsorptionsschichten. So bildet beispielsweise ein adsorbierbares Gas bei einem Partialdruck von  $10^{-6}$  Torr in wenigen Sekunden eine einmolekulare Schicht. Diese Schichten können unter Umständen das Verfahren, das man im Hochvakuum durchführen will, stören. Es sei hierbei an Verfahren gedacht, bei denen es auf besonders saubere Oberflächen und kohlenwasserstofffreie Restgasdrucke ankommt, wie z. B. bei Aufdampfung, Evakuierung von Elektronenröhren und bei Kernmaschinen.

<sup>1</sup> Unter dem Enddruck soll derjenige Druck verstanden werden, den eine Diffusionspumpe in einer verhältnismäßig kleinen Meßkammer unmittelbar oberhalb des Baffles erreicht. Baffle = Anordnung von nicht tiefgeköhlten Blechen im Pumpweg zur Kondensation der Öldämpfe.

Für Diffusionspumpen gilt nun ganz allgemein, daß der niedrigste Druck, den man erreichen kann, gegeben ist durch den Sättigungsdampfdruck des Treibmittels bei der jeweiligen Temperatur des Kühlmantels bzw. des Baffles.

Man muß also mit diesem Partialdruck und einer entsprechenden Adsorptionsschicht im Rezipienten rechnen. Da der Dampfdruck von Quecksilber bei den üblichen Kühlwassertemperaturen etwa  $10^{-3}$  Torr beträgt, ist man bei Verfahren, bei denen diese Dampfdichte stört, gezwungen, den aus der Pumpe stammenden Quecksilberdampf in einer Kühlfalle bei niedrigen Temperaturen auszufrieren. Weil nun ein solches Verfahren insbesondere bei technischen Prozessen nicht immer möglich ist, war man bestrebt, ein Treibmittel mit einem niedrigeren Dampfdruck zu finden.

Man gelangte so zu der Entwicklung von Öldiffusionspumpen mit recht erheblichen Sauggeschwindigkeiten und niedrigen Enddrücken, mußte dafür aber eine ganze Reihe von Nachteilen, insbesondere die geringe thermische und chemische Stabilität der organischen Treibmittel, in Kauf nehmen.

Nach den ersten Arbeiten von BURCH [6] und HICKMAN [7], die höhersiedende Mineralölfractionen und Ester als Treibmittel verwendeten, erkannte man, daß Öldiffusionspumpen zur Erreichung eines niedrigen



Enddruckes mit einer Einrichtung versehen werden müssen, durch die das Treibmittel von leichtflüchtigen Verunreinigungen gereinigt wird. Diese Verunreinigungen können entweder von vornherein im Treibmittel vorhanden sein, oder sie können durch chemische, thermische oder katalytische Einwirkung laufend neu entstehen. Aus dieser Erfahrung und der ungefähren Kenntnis der Dampfdrucke der verschiedenen Treibmittel erkannte man, daß der Enddruck neben dem Dampfdruck des Treibmittels in erheblichem Maße durch Zersetzungsprodukte und Verunreinigungen gegeben ist. Die weitere Entwicklung war also bestrebt, einerseits stabile Treibmittel zu finden und andererseits die Fraktionierung und Selbstreinigung des Treibmittels in der Pumpe zu verbessern.

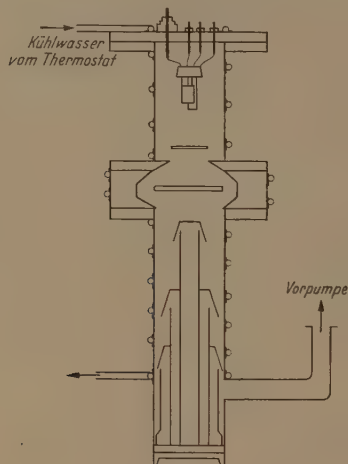


Abb. 1. Schema der Meßanordnung.

Daß es neben der Fraktionierung, die nicht so wirksam ist, wie man ursprünglich angenommen hatte (HICKMAN [8]), auch sehr erheblich auf die Selbstreinigungsfähigkeit der Pumpe ankommt, die darin besteht, daß die leichtflüchtigen Verunreinigungen aus dem Treibmittel ausgeschieden werden, zeigten LATHAM, DENIS und POWER [4].

Das Ziel der Untersuchungen, über die im folgenden berichtet wird, war es nun, anhand der Dampfdruckkurven von verschiedenen Treibmitteln, die nach einem von HERLET und REICH [9] angegebenen Verfahren gemessen werden, festzustellen, inwieweit der Enddruck durch den Dampfdruck des Treibmittels gegeben ist.

## 2. Die Temperatur-Druckkurve

In den verschiedenen eingangs zitierten Arbeiten, die zum Teil bei JAECKEL [10], DUSHMAN [11] und BURROWS [12] zusammengefaßt und kritisch gewertet sind, wird der Enddruck mitgeteilt, der mit verschiedenen Treibmitteln in einer Reihe von Diffusionspumpentypen unter bestimmten Bedingungen gemessen wurde. Die Ergebnisse der einzelnen Autoren sind durchaus nicht einheitlich in der Weise, daß behauptet werden könnte, mit einem bestimmten Treibmittel ließe sich grundsätzlich ein bestimmter Enddruck erreichen. Das gilt auch dann nicht, wenn man nur diejenigen Ergebnisse berücksichtigt, die mit dem

gleichen Meßverfahren erreicht wurden, nämlich mit dem Ionisationsmanometer<sup>1</sup>.

Als Gründe werden angegeben:

1. Der Zustand und die Anordnung des Meßsystems.
2. Der Grad der Fraktionierung des Treibmittels.
3. Die laufende Zersetzung des Treibmittels.
4. Die Gasabgabe der Oberflächen.

Eine absolute Bestimmung des Enddruckes ist weiterhin deshalb nicht möglich, weil die unterschiedliche Empfindlichkeit des Ionisationsmanometers für die Gase und Dämpfe, durch die der Enddruck gegeben ist, nicht bekannt ist.

Es sei nun folgendes angenommen: In dem Raum oberhalb des Baffles einer Öldiffusionspumpe, in der sog. Meßkammer, die die gleiche Temperatur wie das Baffle und die Diffusionspumpe habe, befinde sich

1. Treibmitteldampf. Die Dichte dieses Dampfes entspricht dem Sättigungsdampfdruck des Treibmittels bei der jeweiligen Temperatur.

2. Zersetzungsprodukte des Treibmittels. Diese Substanzen verhalten sich unter den Bedingungen, die in der Meßkammer vorliegen, wie ein Gas, d. h., sie können nicht kondensieren. Ihre Dichte ist somit praktisch unabhängig von der Temperatur.

Wird die Temperatur erhöht, so erhöht sich im wesentlichen der Druck des Treibmitteldampfes, wegen der Partialdruck der Gase fast konstant bleibt. Wird nun dieser Partialdruck klein gegen den Dampfdruck, so ist bei weiterer Erhöhung der Temperatur die Abhängigkeit des Druckes in der Meßkammer von der Temperatur nur gegeben durch die Dampfdruckkurve des Treibmittels. Durch Messungen der Temperatur-Druckkurve [3, 4], unter der die Abhängigkeit des Enddruckes von der Temperatur verstanden sein soll, und Vergleich dieser Kurve mit der Dampfdruckkurve des Treibmittels erhält man also eine Aussage über die Höhe der Partialdrucke des Treibmitteldampfes und der gasförmigen Zersetzungsprodukte. Wird nun der Druck in der Meßkammer mit einem für Luft geeichten Ionisationsmanometer gemessen, so ergibt sich, wie weiter unten gezeigt wird, eine Dampfdruckkurve, die um einen bestimmten Faktor höher liegt, als die tatsächliche Dampfdruckkurve des Treibmittels. Durch diesen Faktor ist die relative Empfindlichkeit des Ionisationsmanometers für den Treibmitteldampf — bezogen auf die Empfindlichkeit für Luft — gegeben.

## 3. Meßanordnung

Die Anordnung zur Messung der Temperatur-Druckkurve zeigt Abb. 1. Auf der Hochvakuumseite der Diffusionspumpe befindet sich ein Baffle und die Meßkammer. Die Diffusionspumpe hat einen Ansaugquerschnitt von 70 mm Ø und eine Sauggeschwindigkeit von etwa 100 l/sec (Versuchsmuster der Leybold Öldiffusionspumpe DO 101). Als Vorpumpe wurde eine zweistufige Gasballastpumpe mit einer Förderleistung von 5 m³/h verwendet. Meßkammer, Baffle und Diffusionspumpe sind mit aufgelöteten Kupferrohrschlangen versehen, die von oben nach unten vom Kühlwasser durchflossen werden. Die Kühlwasserversorgung erfolgt über einen Thermostaten, mit dessen

<sup>1</sup> In den folgenden Untersuchungen wird zur Messung des Enddruckes lediglich das Ionisationsmanometer verwendet.

Es eine bestimmte Temperatur eingestellt und konstant gehalten werden kann.

Durch hinreichende Dimensionierung der Kühlwasserleitungen wurde dafür gesorgt, daß der Kühlwasserumlauf so schnell ist, daß die im Thermostaten vermessene Kühlwassertemperatur mit hinreichender Genauigkeit die Temperatur der Meßkammer wiedergibt. Die Messung des Druckes erfolgt mit einem in der Meßkammer frei aufgehängten Triodensystem der Ionisationsmanometerröhre IM 1 mit den Betriebsdaten:  $U_g = +200$  V,  $U_a = -40$  V,  $i_- = 1$  mA (stabilisiert).

Diese Anordnung zur Druckmessung wurde auch von LATHAM [4] und BLEARS [3] verwendet und von letzterem eingehend untersucht. BLEARS kommt zu dem Ergebnis, daß ein in der Meßkammer aufgehängtes Triodensystem — er nennt es „high-speed-gauge“ — den tatsächlichen Druck mit größerer Sicherheit mißt, als die nach der üblichen Weise angebrachte Ionisationsmanometerröhre.

#### 4. Versuchsverfahren

a) Nach sorgfältiger Reinigung der Pumpe, des Baffles und der Meßkammer mit den entsprechenden Reinigungsmitteln wurde die Pumpe etwa 1 Tag mit einem reinen Treibmittelfüllung betrieben. Dieser erste Versuch diente dazu, die Pumpe von etwa noch vorhandenen Resten des vorherigen Treibmittels und des Reinigungsmittels zu reinigen und um einen ersten Überblick über das Verhalten des Treibmittels zu erhalten. Die erste Probe wurde dann ausgegossen und die Pumpe ohne neuerliche Reinigung mit neuem Treibmittel versehen. Mit dieser zweiten Probe wurden dann alle weiteren Versuche durchgeführt.

b) Das Ionisationsmanometer wurde während des ersten Auspumpens bei einem Druck von etwa  $10^{-4}$  Torr eingeschaltet. Das System wurde dann zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-5}$  Torr durch Elektronenbombardement auf Gitter und Anode solange ausgeheizt, bis sich die Druckanzeigen vor und nach einem Ausheizproß nicht mehr unterschieden. Das Manometer blieb dann während sämtlicher Versuche in Betrieb und wurde nicht mehr ausgeheizt.

c) Um zu vermeiden, daß der Restgasdruck in der Meßkammer zum Teil durch Gasabgabe der Oberflächen gegeben ist, wurden vor jedem Versuch Pumpe, Baffle und Meßkammer etwa 5 Stunden lang bei Temperaturen bis zu  $100^\circ\text{C}$  ausgeheizt. Eine Kontrolle, ob die Ausheizung hinreichend war, ergibt sich aus dem Verlauf der Temperatur-Druckkurve, wie weiter unten gezeigt wird.

d) Zur Messung der Temperatur-Druckkurve wurde die Kühlwassertemperatur mit dem Thermostaten auf einen bestimmten Wert eingestellt und konstant gehalten. Der jeweilige Druck wurde abgelesen, nachdem sich die Anzeige 30 Minuten lang nicht geändert hatte.

#### 5. Treibmittel

Als Treibmittel für Öldiffusionspumpen werden drei verschiedene Gruppen verwendet und zwar:

1. chemisch einheitliche Substanzen und
2. nicht einheitliche Substanzen.

Unter nicht einheitlichen Substanzen sollen solche verstanden werden, deren einzelne Komponenten bei einer bestimmten Temperatur unterschiedliche Dampf-

drucke haben<sup>1</sup>, wie z. B. die Apiezonöle (allgemein Mineralöle) und Siliconöle. Da die Dampfdrucke von Isomeren der gleichen Grundsubstanz durchaus verschieden sein können, wird ein Treibmittel, das sich aus einem Isomereengemisch zusammensetzt, ebenfalls zu der Gruppe der nicht einheitlichen Treibmittel gerechnet.

Als chemisch einheitliche Treibmittel werden im allgemeinen die unter dem Namen Weichmacher bekannten Substanzen verwendet und von diesen vorzugsweise Sebacin- und Phthalsäureester, die inzwischen mit verhältnismäßig großer Reinheit hergestellt werden können. Da bei diesen Substanzen die

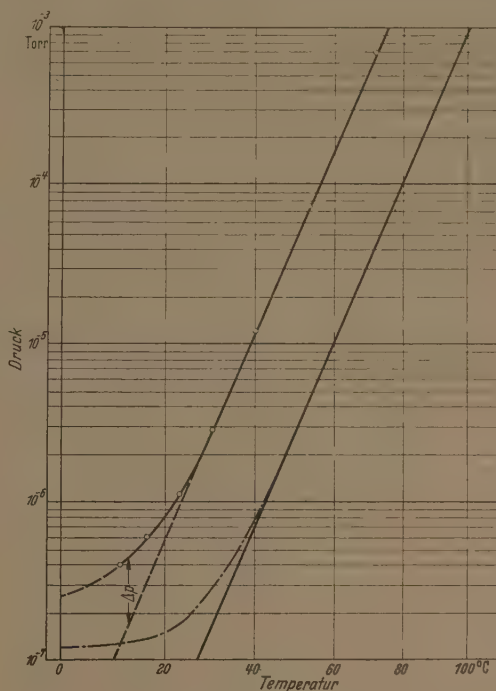


Abb. 2. Temperatur-Druckkurve von Narcoil 40.

übersichtlichsten Ergebnisse zu erwarten waren, wurden sie zunächst untersucht.

Als Treibmittel wurden verwendet:

a) chemisch einheitlich:

1. Narcoil 40 (National Research Corp.),
2. Octoil (Consolidated Vacuum Corp.),
3. Dibutylphthalat;

b) nicht einheitlich:

1. Clophen A 40 (Bayer, Leverkusen),
2. Leybold-Öl F (Leybold, Köln),
3. Apiezon-Öl C (Metropolitan Vickers Electrical Co.),
4. Silicon DC 703 (Dow Corning Corp.).

Narcoil 40 ist ein stark verzweigtes Dinonylphthalat (Di-3,5,5-trimethylhexylphthalat). Octoil ein weniger verzweigtes Dioctylphthalat (Di-2-äthylhexylphthalat). Clophen A 40 ist ein chloriertes Benzol, Leybold-Öl F und Apiezon-Öl C sind Mineralölfractionen. Silicon DC 703 setzt sich aus synthetisch auf der

<sup>1</sup> Siehe HERLET und REICH [9] Verdampfungsanalyse.



Grundlage von SiO aufgebauten Ketten von verschiedener Länge zusammen. Clophen A 40 und Dibutylphthalat sind Treibmittel für Treibdampfmaschinen und Dampfstrahlsauger, wogegen die übrigen Substanzen ausgesprochene Diffusionspumpentreibmittel sind.

#### 6. Meßergebnisse mit chemisch einheitlichen Treibmitteln

Die Temperatur-Druckkurve von Narcoil 40 ist auf Abb. 2, von Octoil auf Abb. 3 und von Dibutylphthalat auf Abb. 4 wiedergegeben. Auf den Zeichnungen ist außerdem die entsprechende Dampfdruckkurve eingezeichnet, die jeweils unter der Temperatur-Druckkurve liegt. Das Ergebnis ist nun folgendes:

1. Die Temperatur-Druckkurven von Narcoil 40 und Octoil verlaufen bei höheren Temperaturen genau parallel zur Dampfdruckkurve. In diesem Bereich ist der Druck nur durch den Dampfdruck des Treibmittels gegeben.

2. Die Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen der Verlängerung des geraden Teils der Temperatur-Druckkurve nach niedrigen Temperaturen (gestrichelt eingezeichnet) und den gemessenen Werten ist unabhängig von der Temperatur und konstant. Das bedeutet, daß die Substanzen, durch die dieser Partialdruck hervorgerufen ist, sich unter den vorliegenden Bedingungen wie ein Gas verhalten und somit im Gegensatz zum Treibmitteldampf nicht kondensieren können.

3. Die Temperatur-Druckkurve von Dibutylphthalat ist über den ganzen Temperaturbereich parallel

zur Dampfdruckkurve. Der Enddruck ist somit durch den Treibmitteldampf gegeben.

a) Die relative Empfindlichkeit des Ionisationsmanometers für den entsprechenden Treibmitteldampf ist gegeben durch den Faktor, um den der lineare Teil der Temperatur-Druckkurve höher liegt als die Dampfdruckkurve, d. h. daß das Ionisationsmanometer diese Dämpfe um diesen Faktor empfindlicher ist. Dieser Faktor beträgt bei Narcoil 40: 13,1; bei Octoil 13 und bei Dibutylphthalat: 9,15 (s. Tab. I, Spalte

Tabelle I

1	2	3	4	5	6	7
Treibmittel	rel. Empf.	$p_e (10^\circ \text{C})$ (Torr)	$\Delta p$ (Torr)	$p_d (10^\circ \text{C})$ (Torr)	M	$\frac{M}{\text{rel. Empf.}}$
Dibutylphthalat	9,15	$2,2 \cdot 10^{-5}$	—	$2,4 \cdot 10^{-6}$	278	30,4
Narcoil 40	13,1	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-9}$	418	31,9
Octoil	13	$6 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	390	30
Clophen A 40	—	$2 \cdot 10^{-7}$	—	—	~260	—
Leybold-Öl F	—	$9 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	—	~400	—
Apiezon-Öl C	—	$7 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	—	~450	—
Silicon DC 703	—	$7 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	—	~570	—

Die relative Empfindlichkeit ist aufzufassen als eine Eichgröße, mit der es möglich ist, den Dampfdruck des entsprechenden Treibmittels mit einem für Langzeitmessungen geeichten Ionisationsmanometer zu messen. In Tabelle I ist in Spalte 7 das Verhältnis von Molekulargewicht zu relativer Empfindlichkeit eingetragen. Dieses Verhältnis ist bei den drei gemessenen Substanzen etwa = 30. Es soll nicht behauptet werden, daß damit eine allgemeingültige Gesetzmäßigkeit gefunden worden ist, obwohl nicht so einfach sein kann. Jedoch ist es sichergestellt, daß aus diesem Verhältnis die relative Empfindlichkeit

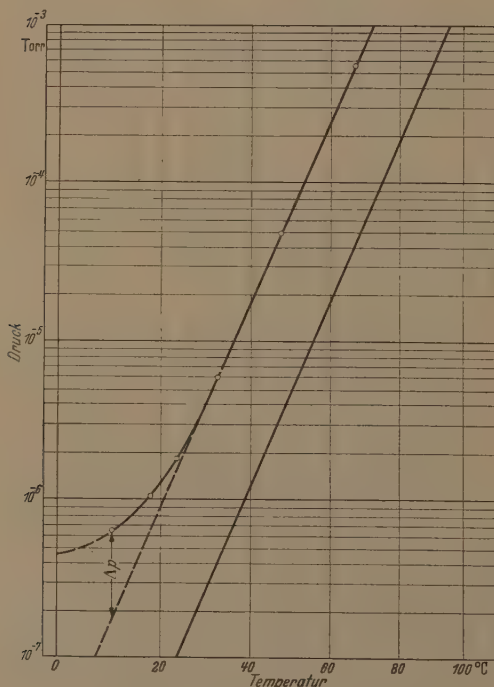


Abb. 3. Temperatur-Druckkurve von Octoil.

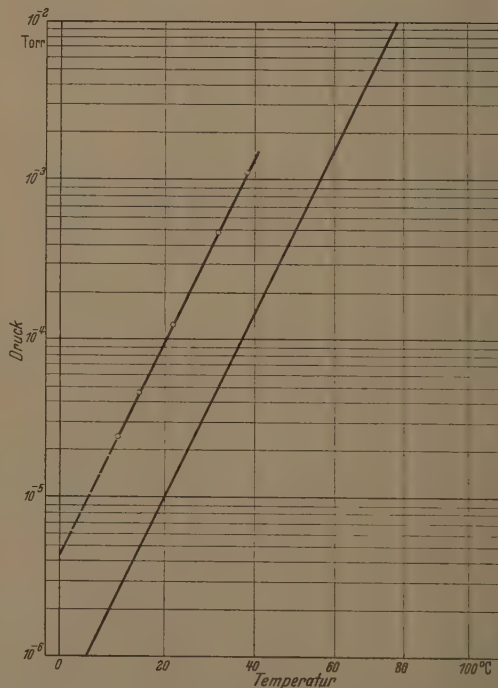


Abb. 4. Temperatur-Druckkurve von Dibutylphthalat.

ähnlichkeit für andere, ähnliche Substanzen mit einer Genauigkeit zu berechnen, die für viele Fälle ausreicht.

b) Die Temperatur-Druckkurve von Narcoil 40 und Octoil zeigen, daß der Enddruck ( $p_e$ , Spalte 3), den die verwendete Pumpe bei diesen Versuchen erreicht hat, um einen bestimmten Gas-Partialdruck  $\Delta p$  größer ist als der Druck, der durch den Dampfdruck des Treibmittels bei einer bestimmten Kühlwassertemperatur gegeben ist ( $p_d$ , Spalte 5).

Dieser Gas-Partialdruck ( $\Delta p$ , Spalte 4) kann gegeben sein durch:

1. Rückdiffusion von Permanentgasen aus dem Vorvakuum,
2. eine Undichtigkeit der Meßkammer,
3. Gasabgabe der Oberflächen und
4. Zersetzungsprodukte und Verunreinigungen des Treibmittels.

Zu 1. Eine Rückdiffusion aus dem Vorvakuum scheint ausgeschlossen, da bei allen Versuchen ein Vorvakuumdruck eingehalten wurde, der wesentlich niedriger war als die Vorvakuumbeständigkeit der Pumpe.

Zu 2. Die Undichtigkeit der ganzen Anlage einschl. Vorvakuumleitung betrug  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr l/sec, so daß durch sie zum mindesten nicht allein dieser Partialdruck gegeben sein kann. Darüber hinaus war mit den üblichen Lecksuchmethoden keine Undichtigkeit der Meßkammer feststellbar.

Zu 3. Eine Gasabgabe ist immer temperaturabhängig. Wäre durch Entgasung der Oberflächen eine meßbare Gasmenge frei geworden, so müßte die Temperatur-Druckkurve einen anderen Verlauf haben. Temperatur-Druckkurven dieser Art sind sowohl von LEARS [3] als auch von LATHAM [4] angegeben worden. In beiden Arbeiten liegen sie jedoch höher und verlaufen nicht parallel zur Dampfdruckkurve. Da

beide Autoren in ihren sehr ausführlichen Berichten eine Ausheizung der Meßkammer nicht erwähnen, muß angenommen werden, daß ihre Messungen durch Gasabgabe der Wände beeinflusst gewesen sind. (Wurde die Ausheizung, wie sie in Abs. 4, c) beschrieben ist, unterlassen, so ergab sich ein ähnlicher Verlauf der Temperatur-Druckkurve wie bei BLEARS und LATHAM.)

Zu 4. Dieser Gas-Partialdruck muß also in erster Linie durch Zersetzungsprodukte bzw. ganz allgemein durch leichtflüchtige Verunreinigungen des Treibmittels gegeben sein.

Diese Verunreinigungen gelangen mit dem Treibmitteldampf zu den einzelnen Düsen und in den Dampfstrahl, den sie durch Diffusion verlassen können. Die Dichte dieser Verunreinigungen in der Meßkammer ist also gegeben durch ihre Dichte im Dampfstrahl der Hochvakuumstufe.

Die relative Empfindlichkeit des Ionisationsmanometers für diese Substanzen läßt sich auf Grund dieser Versuche nicht angeben. Sie ist jedoch sicher einerseits wesentlich kleiner als die Empfindlichkeit für den Treibmitteldampf, da es sich um verhältnismäßig kurze Bruchstücke der Treibmittelmoleküle handeln muß und andererseits größer als 1.

Angenommen, die relative Empfindlichkeit sei gleich 2, dann ist durch die in Abb. 2 strichpunktiert eingezeichnete Kurve die tatsächliche Abhängigkeit des Enddruckes von der Temperatur gegeben. Aus dem Verlauf dieser Kurve folgt, daß der Enddruck bei Temperaturen unter  $20^\circ\text{C}$  praktisch unabhängig von der Temperatur ist, d. h., daß die Dichte der leichtflüchtigen Verunreinigungen groß gegen den Dampfdruck des Treibmittels ist. Der Enddruck ist also praktisch nur durch Verunreinigungen bzw. Zersetzungsprodukte gegeben.

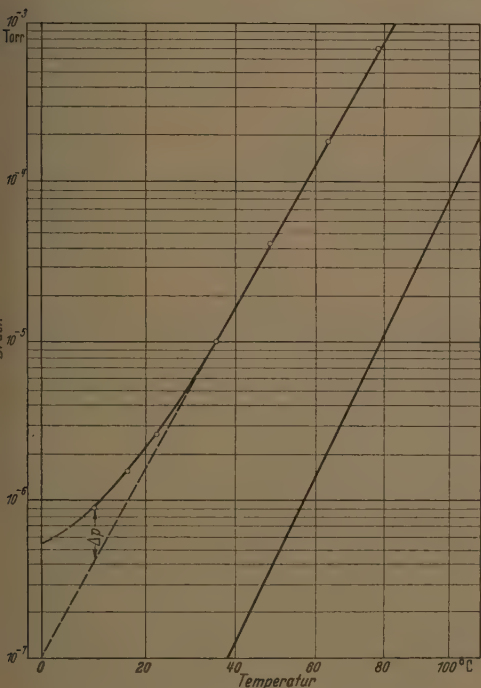


Abb. 5. Temperatur-Druckkurve von Leybold-Öl F.

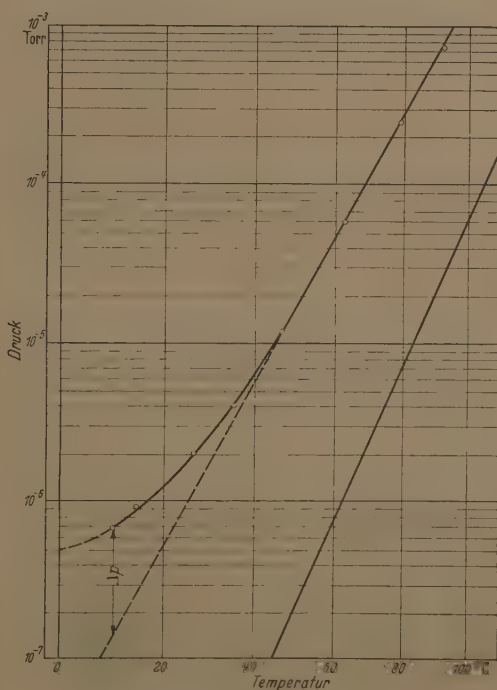


Abb. 6. Temperatur-Druckkurve von Aplezon-Öl C.



Verwendet man dagegen ein Treibmittel mit verhältnismäßig hohem Dampfdruck wie Dibutylphthalat (Abb. 4), so ist die Temperatur-Druckkurve über den ganzen Temperaturbereich parallel zur Dampfdruckkurve. Diese Substanz hat ein geringeres Molekulargewicht als die üblichen Treibmittel und verdampft infolge ihres höheren Dampfdruckes im Siedegefäß bei niedrigeren Temperaturen. Aus diesen Gründen ist die bei der Verdampfung entstehende Menge von Zersetzungsprodukten geringer, so daß deren Dichte in der Meßkammer klein ist gegen den Dampfdruck des Treibmittels. Der Enddruck ist bei den üblichen Kühlwassertemperaturen nur durch Treibmitteldampf gegeben, dafür aber verhältnismäßig hoch.

#### 7. Meßergebnisse mit nicht einheitlichen Treibmitteln

Die Temperatur-Druckkurve zusammen mit der Dampfdruckkurve von Leybold-Öl F ist auf Abb. 5, von Apiezonöl C auf Abb. 6, von Silicon DC 703 auf Abb. 7 und von Clophen A 40 auf Abb. 8 eingetragen. Der Verlauf der Temperatur-Druckkurven von Leybold-Öl F, Apiezon-Öl C und Silicon DC 703 ist ähnlich wie bei Narcoil 40 und Octoil. Es zeigt sich ebenfalls ein von der Temperatur unabhängiger Partialdruck  $\Delta p$  von leichtflüchtigen Verunreinigungen. Clophen A 40 als Treibmittel mit hohem Dampfdruck zeigt das gleiche Verhalten wie Dibutylphthalat.

Bei diesen nicht einheitlichen Treibmitteln ist es jedoch nicht möglich, eine relative Empfindlichkeit des Ionisationsmanometers anzugeben, da die Steigung der Dampfdruckkurven größer ist als die Steigung des linearen Teiles der Temperatur-Druckkurven, die beiden Kurven sind also nicht parallel. Weiter ist der Abstand zwischen der Temperatur-Druckkurve und

der Dampfdruckkurve wesentlich größer als bei einheitlichen Treibmitteln.

Der Grund für diese Diskrepanz muß in der Stimmung der Dampfdruckkurve zu suchen sein<sup>1</sup>. Zusammensetzung der Dampfphase eines Gemisches und damit der Dampfdruck ist nicht nur abhängig von der Zusammensetzung der flüssigen Phase und deren Temperatur, sondern — wie man von der Molekulardestillation her weiß — auch von dem Verdampfungsvorgang selbst. Die Verdampfungsvorgänge im Ofen bei der Dampfdruckmessung und im Siedegefäß der Diffusionspumpe unterscheiden sich jedoch recht erheblich. Im Verdampferofen findet eine reine Oberflächenverdampfung statt, die zur Folge hat, daß leichter flüchtige Komponenten nachdem sie aus der obersten Schicht verdampft sind, nur durch Diffusion aus tiefer gelegenen Schichten nachgeliefert werden können. Diese Diffusion ist wesentlich langsamer als die Verdampfung, so daß der Dampfdruck bei diesem Meßverfahren bestimmender Vorgang, so daß die Dampfdruckkurve nur dann den richtigen Dampfdruck wiedergibt, wenn der Verdampfungsvorgang der gleiche ist.

Die Verdampfung im Siedegefäß der Diffusionspumpe erfolgt dagegen ausgesprochen turbulent. Es ist durchaus einzusehen, daß unter diesen Bedingungen die leichter flüchtigen Komponenten in wesentlich größerem Maße verdampfen können, so daß der Dampfdruck in der Dampfphase und damit der Dampfdruck größer ist als bei reiner Oberflächenverdampfung.

Der lineare Teil der Temperatur-Druckkurven für diese nicht einheitlichen Substanzen ist also auf

<sup>1</sup> Siehe HERLET und REICH [9]: Meßergebnisse.

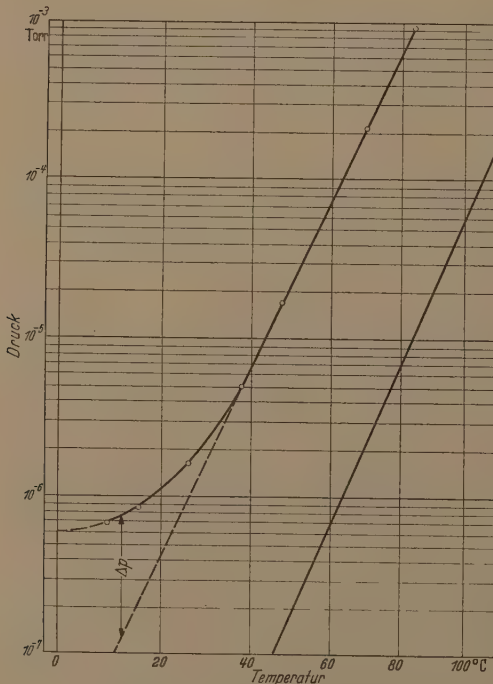


Abb. 7. Temperatur-Druckkurve von Silicon DC 703.

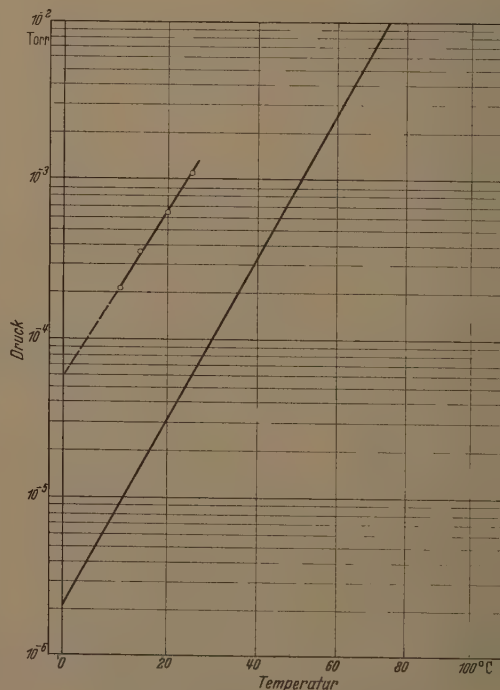


Abb. 8. Temperatur-Druckkurve von Clophen A 40.

nen als die mit der relativen Empfindlichkeit multiplizierte Dampfdruckkurve der leichtflüchtigen Komponenten des Treibmittels. Die Dampfdruckkurve dieser Komponenten läßt sich nicht bestimmen, da sie nicht von den schwer flüchtigen Teilen des Treibmittels trennen lassen.

### 8. Enddruck und Baffletemperatur

Der Enddruck einer Öldiffusionspumpe setzt sich zusammen aus Treibmitteldampf und gasförmigen Zersetzungsprodukten bzw. Verunreinigungen des Treibmittels<sup>1</sup>.

Die Dichte des Treibmitteldampfes ist bei einheitlichen Substanzen gegeben durch den Sättigungsdampfdruck des Treibmittels bei der Temperatur des Baffles und der Meßkammer, bei nicht einheitlichen Substanzen durch den Sättigungsdampfdruck der leichtflüchtigen Komponenten des Treibmittels. Die Dichte des Treibmitteldampfes kann also durch die Baffletemperatur beeinflusst werden.

Die Dichte der Zersetzungsprodukte ist bei Kühlungstemperaturen unter 20° groß gegen den Dampfdruck des Treibmittels. Diese leichtflüchtigen Substanzen verhalten sich unter den gegebenen Bedingungen wie ein Gas, d. h. sie können nicht kondensieren. Ihre Dichte kann somit nicht durch die Temperatur des Baffles beeinflusst werden. Der Enddruck ist also in erster Linie auch bei sogenannten Ölkühlabfäßen durch gasförmige Spaltprodukte des Treibmittels gegeben. Einen niedrigen Enddruck erreicht man also entweder mit einem Treibmittel, das nicht zersetzt, oder — da sich eine Zersetzung allgemein nicht vermeiden läßt — mit einer

Anmerkung bei der Korrektur: Aus einer inzwischen erschienenen Arbeit [13] geht hervor, daß dieser Gaspartialdruck wenigstens zum Teil durch Gasabgabe der Dichtungsmaterialien (es wurde Perbunan 63 Pa/677 verwendet) gegeben sein kann.

Pumpe, die diese Zersetzungsprodukte durch Entgasung des Treibmittels und Selbstreinigung möglichst vollständig in das Vorvakuum abgibt.

### Zusammenfassung

Durch Messung der Temperatur-Druckkurve, unter der die Abhängigkeit des Enddruckes einer Öldiffusionspumpe von der Kühlwassertemperatur verstanden sein soll und Vergleich dieser Kurve mit der Dampfdruckkurve des Treibmittels, konnte einerseits die Empfindlichkeit des Ionisationsmanometers für verschiedene Treibmitteldämpfe bestimmt und andererseits Aussagen über die Zusammensetzung der den Enddruck bestimmenden Gase und Dämpfe gemacht werden. Die charakteristischen Unterschiede zwischen einheitlichen und nicht einheitlichen Treibmitteln wurden dabei aufgezeigt.

Für Diskussionen und Anregungen bin ich Herrn Prof. Dr. R. JAECKEL und Herrn Dr. NÖLLER zu Dank verpflichtet. Ferner gilt mein Dank für materielle und apparative Unterstützung der Firma E. Leybold's Nachfolger, Köln.

**Literatur.** [1] HICKMAN, K. C. D.: J. Franklin Inst. 221, 215 u. 383 (1936). — [2] JAECKEL, R.: Z. techn. Phys. 7, 177 (1942). — [3] BLEARS, J.: Proc. Roy. Soc. 188, 62 (1946). — [4] LATHAM, D., B. D. POWER und N. T. M. DENIS: Vacuum, I, 97 (1951). Vacuum, II 33 (1952). — [5] COE, R. F. und L. RIDDIFORD: J. sci. Instr. 32, 207 (1955). — [6] BURCH, C. R.: Nature 122, 729 (1928). — [7] HICKMAN, K. C. D. und C. R. SANFORD: Rev. Sci. Instr. 1, 140 (1930). — [8] HICKMAN, K. C. D.: Rev. Sci. Instr. 22, 141 (1951). — [9] HERLET, A. und G. REICH: Z. angew. Phys. 9, 14 (1957). — [10] JAECKEL, R.: „Kleinste Drucke, ihre Messung und Erzeugung“, Springer, Berlin 1950. — [11] DUSHMAN, S.: „Scientific Foundations of Vacuum Techniques“, Chapman u. Hall, New York, London 1949. — [12] BURROWS, G.: J. Soc. Chem. Instr. 65, 360 (1946). — [13] HAEFER, R. u. O. WINKLER: Vakuumtechnik 5, 149 (1956).

Dr. G. REICH,

Physikalisches Institut der Universität Bonn.

## Über Versuche zur Bestimmung der Deformationskorrektur von Kolbenmanometern durch kapazitive Messung der Spaltbreite\*

Von H.-J. BÜLTEMANN und M. SCHUSTER

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. August 1956)

### 1. Problemstellung

Im Druckbereich zwischen 25 und etwa 5000 kp/cm<sup>2</sup> wird als Fundamentalgerät das Kolbenmanometer benutzt [1]. Bei diesem wird der zu messende Druck aus der Kraft berechnet, die auf einen Kolben wirkt, der in einen Hohlzylinder eingeschliffen ist. Der Druck ergibt sich dabei gemäß seiner Definition aus dem Quotienten aus der Kraft und der Fläche, auf die der Druck wirkt. Diese Fläche wird als der wirksame Querschnitt bezeichnet. Dieser ist für den dichtungsverschliffenen sogenannten Amagatkolben gleich dem Mittel aus Kolben- und Zylinderquerschnitt [2] [3]. Infolge der elastischen Eigenschaften des Materials des Kolbens und Zylinders (im folgenden stets als System bezeichnet) erfährt der wirksame Querschnitt eine Veränderung durch den zu messenden Druck, und

für die Berechnung des Druckes ist an Stelle des geometrisch ausgemessenen oder bei niedrigen Drücken durch Anschluß an ein Flüssigkeitsmanometer bestimmten Wertes des wirksamen Querschnittes der durch den Druck veränderte Wert einzusetzen.

Für genaue Messungen bei höheren Drücken ist daher die Kenntnis der Größe der Deformation des Systems erforderlich. Man hat diese zunächst angenähert berechnet, indem man die Deformationen für einen unter Innendruck stehenden Hohlzylinder und für einen unter Außendruck stehenden Vollzylinder ansetzte [4] [5] [6] [7].

Dabei wurde bewußt vernachlässigt, daß wegen des Druckabfalles, der in dem zwischen Kolben und Zylinder vorhandenen Spalt auftritt, Kolben und Zylinder nicht auf ihrer gesamten Länge dem vollen Druck ausgesetzt sind, was insofern berechtigt war, als der meßtechnisch erfaßte Druckbereich 1000 kp/cm<sup>2</sup> nicht

\* Mitteilung aus dem Deutschen Amt für Maß und Gewicht, Berlin.



überschritt und die dabei auftretenden Deformationskorrekturen nur klein waren. Von Interesse ist, daß KLEIN [4] einen experimentellen Nachweis der Deformation durch Messung des Druckabfalles längs des Spaltes bei verschiedenen Innendrüken durchführte und durch graphische Differentiation der Druckabfallkurve den prinzipiellen Verlauf der Druckabhängigkeit der Spaltbreite bestimmte.

Aufgrund der Erweiterung des durch Kolbenmanometer erfaßten Meßbereiches auf 5000 kp/cm<sup>2</sup> führte EBERT [8] eine experimentelle Bestimmung der Größe der Deformationskorrektur durch Vergleich zweier Druckwaagen über eine Differenzdruckwaage durch und konnte eine befriedigende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten feststellen.

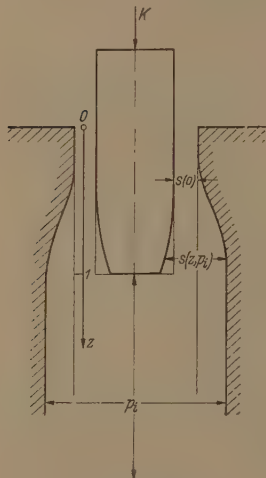


Abb. 1. Schematische Darstellung eines deformierten Systems.

gewandte kapazitive Verfahren benutzt. Dabei wird die Kapazität des von Kolben und Zylinder mit dem Schmierfilm als Dielektrikum gebildeten Zylinderkondensators in Abhängigkeit vom Druck gemessen.

## 2. Theoretische Grundlagen des Meßverfahrens

Man betrachtet ein derartiges System (Abb. 1), bei dem Kolben und Zylinder durch den Innendruck  $p_i$  deformiert sind und Abweichungen von der für den belastungsfreien Zustand angenommenen Kreiszyylinderform aufweisen, und bei dem der Druck entlang des zwischen Kolben und Zylinder gebildeten Spaltes vom Wert  $p = p_i$  im Innern auf den Wert  $p = 0$  am äußeren Ende des Spaltes abfällt. Dabei ist angenommen, daß das System auf jeden Fall konzentrisch bleibt, was aufgrund der zentrierenden Wirkung des Druckes und des Umstandes, daß sich der Kolben in Rotation befindet, zu erwarten ist.

Wird mit  $z$  der in Einheiten der Spaltlänge gemessene Abstand vom äußeren Ende des Spaltes bezeichnet und ist die Spaltbreite  $s$  klein gegen den Durchmesser des Systems, so ergibt sich für dessen Kapazität, wenn  $\varepsilon(z, p_i)$  die Dielektrizitätskonstante (DK) des Schmierfilmes an der Stelle  $z$  bei dem dort herrschenden Druck  $p_i$  ist

$$C(p_i) = F \int_0^1 \frac{\varepsilon(z, p_i)}{s(z, p_i)} dz. \quad (1)$$

Dabei ist  $F$  die Fläche des Zylinderkondensators.

Man setzt nun:

$$\varepsilon(z, p_i) = \varepsilon(0) \cdot E(z, p_i),$$

$$s(z, p_i) = s(0) \cdot F(z, p_i),$$

wobei  $s(0)$  die Spaltbreite und  $\varepsilon(0)$  die DK im belasteten Zustand sind.

Mit  $\frac{F \cdot \varepsilon(0)}{s(0)} = C(0)$  erhält man das Verhältnis beim Druck  $p_i$  herrschenden zu der beim Druck 0 herrschenden Kapazität zu

$$\frac{C(p_i)}{C(0)} = \int_0^1 \frac{E(z, p_i)}{F(z, p_i)} dz.$$

Die Funktion  $F(z, p_i)$  enthält nun außer der Größe auch die Form der Deformation des Spaltes, und ist insofern von Wichtigkeit, als daraus Rückschlüsse auf Form und Größe der Deformation von Kolben und Zylinder gezogen werden können; und damit wiederum lassen sich nach dem von SOMERVAULT [11] angegebenen Verfahren die Korrekturen für den wirkamen Querschnitt berechnen. Gelingt es also aus Gl. (2)  $F(z, p_i)$  explizit zu berechnen, so kann der wirkame Querschnitt für jeden Druck experimentell direkt bestimmt werden, wobei nur beim Übergang von der Gesamtdeformation des Systems zu den Einzeldeformationen von Kolben und Zylinder die Elastizitätstheorie benutzt wird. Man sieht aber, daß eine explizite Darstellung von  $F(z, p_i)$  aus Gl. nicht möglich ist. Es bleibt die Möglichkeit, um verschiedenen Ansätzen für  $F(z, p_i)$  mit geeigneten Parametern den herauszusuchen, für den die Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten  $C(p_i)/C(0)$  Kurven am besten ist. Es wurde daher die Funktion  $C(p_i)/C(0)$  für verschiedene einfache Ansätze für  $F(z, p_i)$  berechnet. Dabei wurde angenommen, daß die Größe der Deformation von Kolben und Zylinder am inneren Ende des Spaltes den elastizitätstheoretischen Werten besitzt und daß sie am äußeren Ende des Spaltes (angehört) 0 ist, da dort der Druck 0 herrscht.  $E(z, p_i)$  wurde die Druckabhängigkeit der DK durch einen im Druck linearen Ausdruck angenähert, so daß man erhält:

$$E(z, p_i) = 1 + \gamma \cdot p_i(z, p_i).$$

Der Druckverlauf  $p_i(z, p_i)$  entlang des Spaltes läßt sich bei bekannter (oder vorausgesetzter) Spaltform mit Hilfe des POISEUILLESchen Gesetzes berechnen.

Berechnet wurden:

- Linearer Spaltverlauf:  $F(z, p_i) = a + \delta z$
- Quadratischer Spaltverlauf:  $F(z, p_i) = a + \delta z^2$
- Funktion 2. Grades:  $F(z, p_i) = a + \delta(uz + vz^2)$ ;  $u + v = 1$
- Wurzelgesetz:  $F(z, p_i) = a + \delta \sqrt{z}$
- Hyperbolischer Spaltverlauf:  $F(z, p_i) = \frac{a}{1 - \frac{\delta}{a + \delta z}}$

mit

$$\delta = \alpha \cdot p_i; \quad \alpha = \frac{r_m}{s(0)} \cdot \frac{K + 1 - \mu}{E}$$

(Einfluß von Zylinderdehnung und Kolbenkompression auf das innere Ende des Spaltes)

$$a = 1 - \beta \cdot p_i; \quad \beta = \frac{r_m}{s(0)} \cdot \frac{\mu}{E}$$

(Einfluß der Kolbenstauchung auf den Spalt)

Mittel aus Kolben- und Zylinderradius  
Spaltbreite im unbelasteten Zustand  
POISSONSche Zahl (ungefähr 0,3 für Stahl)  
Elastizitätsmodul  
Deformationskonstante eines durch Innendruck  
beanspruchten Hohlzylinders (für dickwandige  
Zylinder etwa 1,4).

Abb. 2 zeigt die berechneten Kurven  
 $C(p_i)/C(0)$ , gestrichelt ohne die Kor-  
rektur für die Druckabhängigkeit der  
DK des Schmiermittels, ausgezogen mit  
dieser. Man erkennt den starken Ein-  
fluß dieser Korrektur.

Bei diesen Ansätzen wurde an-  
genommen, daß die Deformationen  
im Kolben und Zylinder zwar von  
verschiedener Maximalgröße (deren elasti-  
zitätstheoretisch berechneter Wert  
nutzt wurde), aber von gleicher  
Form entlang des Spaltes sind.

Diese Annahme dürfte insofern  
eine brauchbare Näherung sein, als  
die Deformationen durch die jeweils  
wirkenden Drücke verursacht werden.  
Um anderen hätte eine Verfeinerung  
der Voraussetzung zurzeit noch wenig  
Sinn, da meßtechnische und fertigungs-  
technische Gründe (Abweichungen von der Idealform)  
wichtige Feinheiten nicht erkennen lassen.

### 3. Experimenteller Teil

Die Messungen wurden durchgeführt an verschie-  
denen Systemen der vom Meßgeräte- und Armaturen-  
werk Karl-Marx in Magdeburg (früher Schäffer &  
Madenberg) hergestellten Druckwaage für einen Meß-  
bereich bis 6000 kp/cm<sup>2</sup>, die der bequemeren Hand-  
habung wegen in ein älteres unterschaliges Kolben-  
anometer eingesetzt worden waren.

Dabei traten erhebliche Schwierigkeiten auf, einen  
vollkommenen Schmierfilm zwischen Kolben und  
Zylinder zu erhalten. Wir machten uns die von  
POTTHOFF und KESER [10] angegebenen Erfahrungen  
zunutze, mußten aber feststellen, daß auch bei zu-  
gen Kapazitätsflächen die Verhältnisse ungünstig  
werden. Dabei zeigte es sich, daß sich die Kolben sehr  
unterschiedlich verhielten; während einige leidliche  
Filmbildung zeigten, war bei anderen eine  
Filmbildung überhaupt nicht möglich. Wir konnten  
feststellen, daß der von POTTHOFF und KESER an-  
gegebene Einfluß der Oberflächengüte sehr groß ist.  
Wir nehmen aber an, daß auch Abweichungen von der  
makroskopischen Idealform eine wesentliche Rolle  
spielen.

Da sich kurzzeitige häufige Durchschläge des Öl-  
films nicht vermeiden ließen, konnten Meßverfahren,  
die die Kapazität über eine Spannungsmessung be-  
stimmen — also auch Brückenverfahren — nicht ver-  
wendet werden, obwohl das in Anbetracht der be-  
quemen Größe der Meßkapazität selbst (einige nF)  
und auch von deren Änderung (etwa 12—20% für  
600 kp/cm<sup>2</sup>) das einfachste gewesen wäre. Daher  
wurde die Kapazität über die Frequenz eines die Meß-  
kapazität enthaltenden Schwingkreises gemessen, wo-  
bei die Frequenz oszillographisch mit einer festen  
Frequenz verglichen wurde. Bei diesem Verfahren

stören kurzzeitige Durchschläge nicht, da die Ein-  
schwingzeit klein gegen die Zeit zwischen zwei Durch-  
schlägen ist, während bei der Amplitudenmessung die  
Einstellzeit des Instrumentes in der Größenordnung  
dieser Zeit liegt und dadurch eine Verfälschung der  
Anzeige eintritt. Abb. 3 zeigt das Blockschaltbild der  
Meßanordnung.

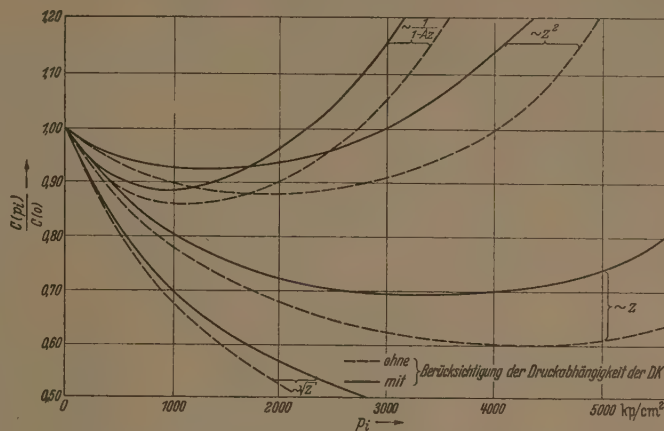


Abb. 2. Einfluß der Form des Spaltes auf die Druckabhängigkeit der Spaltkapazität.

Mittels des variablen Normalkondensators wird die  
Kapazitätsänderung des Meßkondensators kompen-  
siert, wobei auf Frequenzgleichheit des variablen  
Oszillators mit einem festen Oszillator eingestellt wird.  
Als Indikator dafür dient eine Lissajousfigur auf dem  
Schirm des Kathodenstrahloszillographen. Die Meß-  
frequenz beträgt etwa 7 kHz. Während der Messungen  
wurde der Kolben mit einer Drehzahl von etwa  
15 U/min in Rotation gehalten.

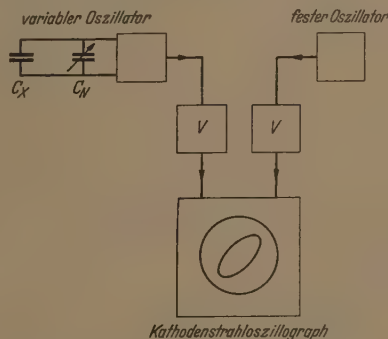


Abb. 3. Blockschaltbild der Kapazitätsmeßanordnung.

Die Druckabhängigkeit der DK des Schmiermittels  
(Rizinusöl) wurde mit der für die Spaltbreitemessung  
benutzten Anordnung gemessen, wobei einige Daten  
der Schaltung der wesentlich kleineren Meßkapazität  
angepaßt wurden. Dabei zeigten sich mit steigendem  
Druck sehr starke Dispersionserscheinungen<sup>1</sup>, die es  
erforderlich machten, die Meßfrequenz möglichst nahe

<sup>1</sup> Es ist beabsichtigt, diese hier nur als Hilfsmessung  
durchgeführten Messungen mit verbesserter Apparatur in  
einem weiteren Frequenzbereich als Messung der komplexen  
DK durchzuführen, da die bei verhältnismäßig niedrigen  
Drücken und Frequenzen einsetzende Dispersion auf eine  
starke Behinderung auch der Rotationsfreiheitsgrade hin-  
deutet.



der bei der Spaltbreitemessung benutzten Frequenz zu bringen. Es wurde bis zu 10 kHz herab gemessen.

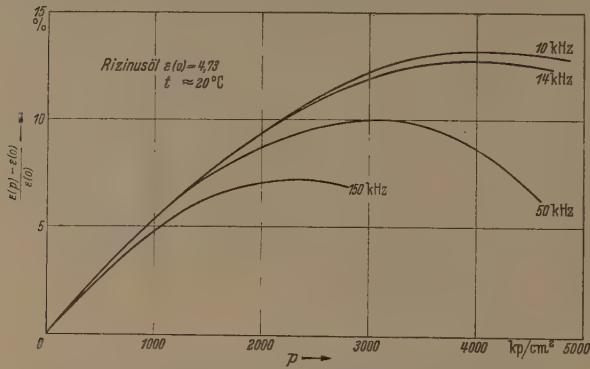


Abb. 4. Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Rizinusöl bei verschiedenen Frequenzen.

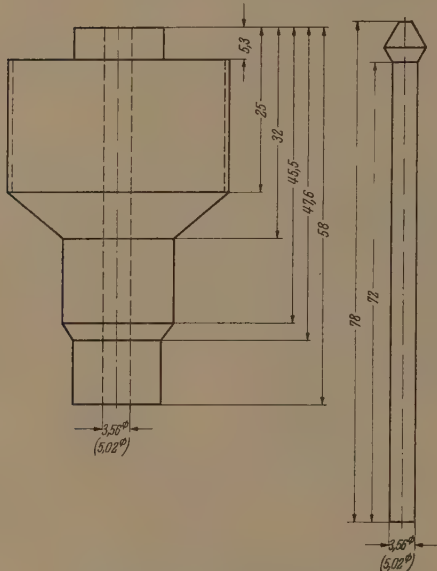


Abb. 5. Abmessungen der untersuchten Systeme.

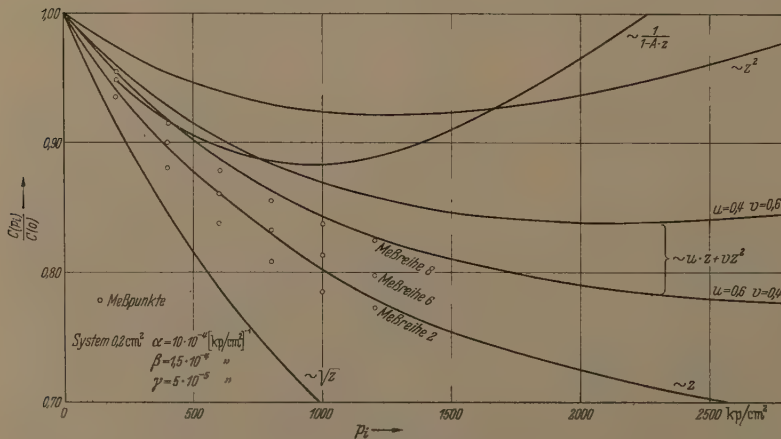


Abb. 6. Vergleich von berechneten und gemessenen Werten der Druckabhängigkeit der Spaltkapazität für das System 0,2 cm².

Abb. 4 zeigt, daß unterhalb 10 kHz bei den verdichteten Drücken eine wesentliche Änderung des Druckkoeffizienten nicht mehr zu erwarten ist.

Da die Spaltbreitemessung bis zu 2400 kp/cm² durchgeführt wurde, wurde die Rechnung ein Druckkoeffizient  $5 \cdot 10^{-5} \text{ (kp/cm}^2\text{)}^{-1}$  eingesetzt.

#### 4. Ergebnisse der Messung

Zur Verfügung stand ein Satz von 2 Meßkolben und Zylindern in den Querschnitten 0,2, 0,1 und 0,05 cm², mit denen in der benutzten Anordnung Maximaldrücke von 1250, 2500 und 5000 kp/cm² erreicht werden konnten. Da sich die Form der Deformation am besten bei höheren Drücken zeigt (siehe Abb. 2), konzentrierten sich Messungen auf die Systeme mit den kleineren Querschnitten. Leider zeigten diese aber wesentlich schlechtere Filmbildung als größeren, und bei 0,05 cm² Querschnitt waren Messungen trotz langer Bemühungen nicht möglich. Es wurden daher die Messungen an einem System von 0,2 cm² Querschnitt und einem System von 0,1 cm² Querschnitt durchgeführt, die die besten Filmbildungen zeigten. Die Abmessungen von Kolben und Zylinder zeigt Abb. 5. Zunächst wurde die Spaltbreite  $s$  beim Druck  $p_i = 0$  aus der Kapazität des Systems Kolben-Zylinder bestimmt. Sie betrug beim 0,2 cm² System  $2,60 \mu \pm 0,05 \mu$  und beim 0,1 cm²-System  $2,72 \pm 0,05 \mu$ . Dabei sind Kolben und Zylinder als konzentrische Kreiszyylinder angenommen.

Dann wurde die Abhängigkeit der Kapazität vom Druck gemessen und in der Form  $C(p_i)/C(0)$  graphisch dargestellt. Abb. 6 und 7 zeigen die Ergebnisse für das 0,2- bzw. 0,1 cm²-System zusammen mit den aus der Gl. (2) für diese Systeme berechneten Kurven für  $C(p_i)/C(0)$ . Man sieht, daß bei beiden Systemen für Drücke bis etwa 1000 kp/cm² ein linearer Verlauf der Deformation mit einem kleinen quadratischen Zusatzstern entlang des Spaltes herrscht, und daß oberhalb dieses Druckes der Kurvenverlauf in charakteristischer Weise von dem berechneten abweicht. Abb. 8 zeigt das Ergebnis von Messung und Rechnung für das 0,1 cm²-System, nachdem dessen Kolben wegen Ver-

kratzung der Oberfläche nachgeschliffen wurde und dabei etwa  $4 \mu$  im Durchmesser kleiner geworden war. Auch hier trotz der wesentlichen veränderten Dimensionen (Anfangsspaltbreite nahezu verdoppelt) der gleiche Verlauf der Messpunkte in bezug auf die für den linearen Spaltverlauf berechnete Kurve.

Eine Deutung der oberhalb 1000 kp/cm² auftretenden Abweichung von der berechneten Kurve kann für die untersuchten Systeme nicht gegeben

werden, da diese für die Untersuchung von Feinheiten wenig geeignet sind. Die Gründe dafür sind folgende:

1. Der Zylinder ist zur Aufnahme der Dichtungen außen abgesetzt (siehe Abb. 5), so daß für die Berechnung der Zylinderdeformation die Größe des Außendurchmessers nicht genau festliegt. Zahlenmäßig ist der Einfluß zwar gering, es ist aber zu vermuten, daß die Außenform des Zylinders von Einfluß auf die Spaltform bei Druckbeaufschlagung ist.

2. Es war schon früher festgestellt worden, daß bei starkem Anziehen der Dichtungen des Zylinders ein leichtes Klemmen des Kolbens auftrat. Es wurde vermutet, daß dies durch eine Deformation des unteren Endes des Zylinders durch den Anpreßdruck verursacht wurde. Unsere Messungen konnten dies

quantitativ bestätigen. Beim System 0,2 cm<sup>2</sup> wurde zwischen Meßreihe Nr. 2 und Meßreihe Nr. 8 eine Vergrößerung der mittleren Anfangsspaltbreite von 2,60  $\mu$  auf 2,92  $\mu$  festgestellt; d. h. durch die mehrmalige Beaufschlagung des Zylinders mit dem Innendruck von 1200 kp/cm<sup>2</sup> war infolge des plastischen Fließens des Dichtungsmaterials (Zink- und Weicheisenringe) der die Kompression des Zylinders bewirkende Anpreßdruck abgebaut worden.

Da infolge der Form der Zylinder die Verspannung im wesentlichen an ihrem unteren Ende auftritt, ist die Annahme, daß im unbelasteten Zustand das System aus Kreiszylindern besteht, nicht mehr gültig. Die Rechnung ergab, daß eine von der Parabelität abweichende Anfangsspaltform zu wesentlichen Abweichungen von dem unter dieser Annahme berechneten Druckverlauf der Spaltkapazität führt.

Aus Stetigkeitsbetrachtungen wird geschlossen, daß ein Ausdruck  $F(z, p_i)$ , in dem  $z$  in der 2. und 3. Potenz vorkommt, die tatsächlichen Verhältnisse am besten wiedergibt. Die Berechnung von  $C(p_i)/C(0)$  ist hierfür prinzipiell möglich, erfordert jedoch einen hohen Aufwand in der numerischen Rechnung. Die Funktion  $C(p_i)/C(0)$  wurde bereits aufgestellt, wegen der den untersuchten Systemen anhaftenden Unzulänglichkeiten wurde aber von einer numerischen Berechnung der Funktionswerte mit deren Konstanten abgesehen. Es ist aber beabsichtigt, Systeme herzustellen, die so dimensioniert sind, daß ihre Elastizitätstheoretischen Größen eindeutig festgelegt werden können und die bei der Einspannung keine Veränderungen zeigen. Für diese Systeme soll die o. g. Funktion numerisch berechnet werden. Außerdem sollen die Durchmesser von Kolben und Zylinder über die gesamte Länge hin gemessen und eine evtl. Ungleichförmigkeit rechnerisch berücksichtigt werden. Es wird erwartet, daß dann

auch Aussagen über das Verhalten im Gebiet oberhalb 1000 kp/cm<sup>2</sup> gemacht werden können, so daß mit Hilfe der von SOMERVILLE [11] angegebenen Methode der wirksame Querschnitt in Abhängigkeit vom Druck bestimmt werden kann.

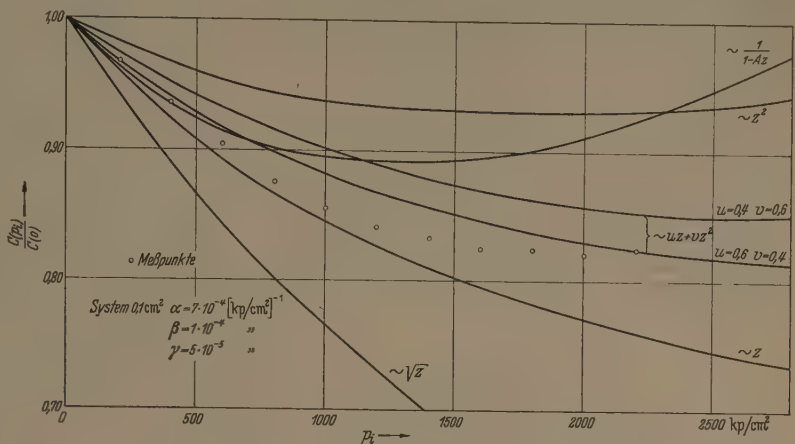


Abb. 7. Vergleich von berechneten und gemessenen Werten der Druckabhängigkeit der Spaltkapazität für das System 0,1 cm<sup>2</sup>.

### Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben, bei dem durch Messung der Kapazität des von Kolben und Zylinder

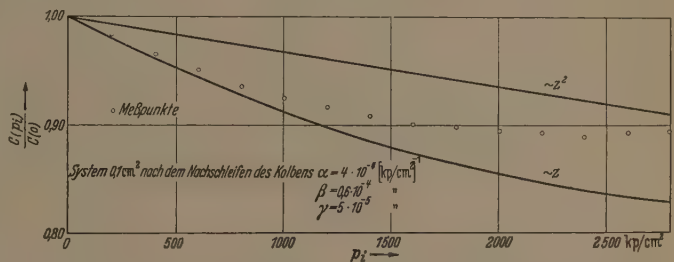


Abb. 8. Vergleich von berechneten und gemessenen Werten der Druckabhängigkeit der Spaltkapazität für das System der Abb. 7, nachdem dessen Kolbendurchmesser durch Nachschleifen um 4  $\mu$  verkleinert worden ist.

eines Kolbenmanometers gebildeten Zylinderkondensators in Abhängigkeit vom Druck Einblick in die Deformationsverhältnisse dieses Systems gewonnen werden und der Einfluß des Druckes auf den wirksamen Querschnitt durch eine Korrektur erfaßt werden kann.

**Literatur.** [1] EBERT, H.: Z. angew. Phys. 1, 331 (1949). — [2] WAGNER, E.: Ann. Phys. (4) 15, 910 (1904). — [3] MEYERS, C. H. und R. S. JESSUP: Bur. Stand. J. Res. 6, 1061 (1931). — [4] KLEIN, G.: Diss. TH Berlin 1909. — [5] MEISSNER, W.: Z. Instrumentenkde. 30, 137 (1910). — [6] HOLBORN, L.: Ann. Phys. (4) 54, 503 (1917). — [7] MICHELS, A.: Ann. Phys. (4) 73, 577 (1924). — [8] EBERT, H.: Phys. Z. 36, 385 (1935). — [9] SCHERING, H. und R. VIEWEG: Z. angew. Chemie 39, 1119 (1926). — [10] POTTHOFF, K. und F. KESER: Z. angew. Phys. 1, 61 (1948). — [11] SOMERVILLE, I. J.: Austral. J. appl. Sc. 6, 149 (1955).

Dipl.-Phys. HANS-JOACHIM BÜLTEMANN,

Dipl.-Phys. MARTIN SCHUSTER,

Deutsches Amt für Maß und Gewicht,

Physikalisch-Technisches Zentralinstitut Berlin W 8.



## Zur Elektronenabsorption dünner Metallaufdampfschichten im Elektronenmikroskop

Von LUDWIG REIMER

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. August 1956)

Wenn ein Strahl schneller Elektronen (80 kV) eine Metallschicht durchdringt, so erfolgt eine Schwächung des Primärstrahles durch inkohärente elastische und unelastische Streuungen. Wenn die Schicht kristallin ist, so kann bei günstiger Orientierung eines Kristalliten die Intensität der unabgelenkt hindurchgehenden Strahlung noch durch BRAGGSche Reflexion an den Netzebenen geschwächt werden. Über die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen ist eine Arbeit von LEISEGANG [1] erschienen. In der vorliegenden Arbeit soll unter Absorption nur die Schwächung des Primärstrahles in Abhängigkeit von der Schichtdicke

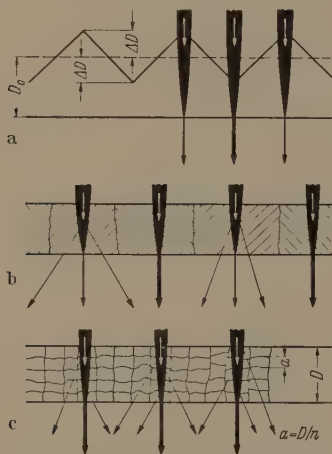


Abb. 1. Schematische Darstellung der Absorptionsverluste.  
a) Rauhe Schicht, b) glatte grobkristalline Schicht,  
c) glatte feinkristalline Schicht.

verstanden werden. Der Öffnungswinkel der untersuchten Strahlung wird durch die Objektaperturblende gegeben und beträgt mit einem Blendendurchmesser von  $50 \mu$  etwa  $1^\circ$ . Als ursprüngliches Ziel dieser Untersuchung sollte geprüft werden, inwieweit man die Elektronenabsorption als Meßmethode zur Schichtdickenbestimmung verwenden kann. Dies ist jedoch nur für einige Metalle möglich, bei denen die Elektronenabsorption durch ein einfaches Gesetz

$$I/I_0 = e^{-kD} \quad (1)$$

beschrieben werden kann ( $I$  = durchgelassene (ungestreute),  $I_0$  = einfallende Intensität,  $D$  = Schichtdicke). Bei anderen Metallen treten Abweichungen von dieser einfachen Gesetzmäßigkeit auf, die eng mit der Struktur dieser Schichten zusammenhängen, so daß auch die Elektronenabsorption als Hilfsmittel zur Strukturuntersuchung in Ergänzung zu elektronenmikroskopischen Beobachtungen interessante Aufschlüsse geben kann.

## Herstellung der Schichten und Messung der Absorption

Da für die Elektronenabsorption weniger die Schichtdicke als vielmehr die Massendichte ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) entscheidend ist, wurde die Schichtdickenbestimmung mittels Wägung durchgeführt. Da nur eine Waage

mit einer Nachweisgrenze von  $0,05 \text{ mg}$  zur Verfügung stand, wurde die Dicke der Schicht auf folgende Weise ermittelt. In einem Abstand von  $15 \text{ cm}$  von der Verdampfungsquelle befand sich ein Glasobjektträger ( $20 \text{ cm}^2$ ), der während der Bedampfung bei  $2 \cdot 10^{-4}$  Torr dauernd dem Atomstrahl ausgesetzt war. Die eigentliche Probe, eine mit Formvar befilmte Netzblende, wurde im gleichen Abstand von der Verdampfungsquelle durch eine rotierende Sektorblende hindurch bedampft. Der Glasobjektträger wurde vor und nach der Bedampfung gewogen. Aus der Gewichtszunahme wurde durch Division mit der Fläche und der Dichte und Multiplikation mit dem Bruchteil der Sektorblende, der den Strahl freigab, die Schichtdicke der Probe berechnet. Da der Dichtewert des kompakten Materials benutzt wurde, stellen die angegebenen Schichtdickenwerte keine absoluten Werte dar, da bei dünnen Schichten durchaus Abweichungen vom normalen Dichtewert auftreten können. In dünnen Silber- und Goldschichten, die zur Inselbildung neigen, ist die Angabe einer Schichtdicke sowieso illusorisch. Trotzdem ist im folgenden mit der formal als Schichtdicke gerechnet worden, um ein anschauliches Maß für die niedergeschlagene Metallmenge vorliegen zu haben.

Die mit Formvar befilmte Netzblende war zur Hälfte abgedeckt. Es wurde mit einem FARADAY-Käfig an Stelle der Plattenkassette, in einer Anordnung, wie sie auch WEBER und VON FRAGSTEIN [2] zur Untersuchung der Elektronenabsorption von Trägerfolien benutzten, der Elektronenstrom  $I_0$  gemessen, wenn der Strahl nur die reine Formvarfolie durchläuft, und ferner die Intensität  $I$  mit Formvarfolie und Metallschicht. Die elektronenmikroskopische Vergrößerung auf dem Endbildschirm war etwa 1000fach. Der FARADAY-Käfig wurde durch Hochklappen des Leuchtschirmes freigegeben. Es wurde abwechselnd  $I$  und  $I_0$  an verschiedenen Stellen der Probe ermittelt und über etwa 5 bis 10 Einzelmessungen gemittelt.

## Abweichungen vom einfachen Absorptionsgesetz

Gleichung (1) kann man auch in der Form schreiben

$$\log I/I_0 = -kDM \quad \text{mit } M = {}_{10}\log e. \quad (2)$$

Trägt man daher den Logarithmus des gemessenen Intensitätsverhältnisses  $I/I_0$  gegen die Schichtdicke auf, so ergibt sich bei Gültigkeit von Gleichung (1) eine Gerade und man kann Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit daher leicht erkennen. Derartige Abweichungen können durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden:

1. Zunächst soll angenommen werden, daß die Schichtdicke nicht überall den gleichen Wert besitzt, sondern um einen Mittelwert  $D_0$  um den Betrag  $\pm \Delta$  schwankt (Abb. 1a). Die durchgelassene Intensität berechnet sich in diesem Falle nach der Formel:

$$I/I_0 = \frac{D_0 + \Delta D \int e^{-kD} dD}{D_0 - \Delta D \int e^{-kD} dD}.$$

Die Auswertung dieses Integrals liefert:

$$I/I_0 = e^{-k D_0} \frac{\sinh k \Delta D}{k \Delta D} \quad (4)$$

(sinh = hyperbolische Sinusfunktion).

Da der erste Faktor in dieser Gleichung nach (1) die Formel für eine ideal glatte Schicht liefert, kann man auch schreiben:

$$\frac{I_{\text{rauh}}}{I_{\text{glatt}}} = \frac{\sinh k \Delta D}{k \Delta D}. \quad (5)$$

Da die Funktion  $\sinh x/x$  für positive  $x$  stets  $\geq 1$  ist, bedeutet dies, daß die Durchlässigkeit der rauen Schicht stets größer als diejenige einer glatten Schicht ist.

2. Wenn die Schicht zwar homogene Dicke besitzt, aber aus einzelnen Kristalliten besteht, die durch die ganze Schicht hindurchgehen, so kann auch eine Abweichung von dem Gesetz (1) resultieren, wenn man den Intensitätsverlust des Primärstrahles durch BRAGGSche Reflexion berücksichtigt. In Abb. 1b sind zum Beispiel vier Kristallite angenommen, von denen zwei gerade so orientiert ist, daß kein nennenswerter Energieverlust durch BRAGGSche Reflexion auftritt.

In zweien dagegen tritt eine intensive BRAGGSche Reflexion auf, die man formal durch einen zusätzlichen Absorptionskoeffizient  $k_B$  erfassen kann. Je nachdem welche Netzebenen an der Reflexion beteiligt sind, kann der Absorptionskoeffizient zwischen den Werten  $k_0$  und  $k_0 + k_B$  variieren. (Unter  $k_0$  soll der Absorptionskoeffizient der elastischen und unelastischen Streuungen ohne BRAGGSche Reflexion verstanden werden.) Wenn man analog zu (3) jetzt über ein Werteintervall von  $k$  integriert, so erhält man eine ähnliche Formel:

$$I/I_0 = e^{-(k_0 + k_B/2) D} \frac{\sinh k_B/2 D}{k_B/2 D}. \quad (6)$$

Die Integration über ein Werteintervall von  $k_0$  bis  $k_0 + k_B$  stellt allerdings eine Näherung dar, da in Wirklichkeit  $k$  nur diskrete Werte annehmen wird, je nachdem wie dicht die einzelnen Netzebenen mit Atomen belegt sind. Netzebenen mit hohen MILLERschen Indizes werden sehr schwache Beugungsreflexe liefern, dafür treten diese wiederum zahlreicher auf als niedrig indizierte Netzebenen.

Für kleine Werte von  $x$  weicht die Funktion  $\sinh x/x$ , die sowohl in Gleichung (4) als auch (6) auftritt, nur wenig vom Wert 1 ab, so daß für sehr dünne Schichten die Messungen sich ebenfalls durch eine Gerade darstellen lassen, wenn man  $\log I/I_0$  gegen die Schichtdicke aufträgt. Die Steigung dieser Geraden beträgt nach (6)  $-(k_0 + k_B/2)M$ . Erhebliche Abweichungen vom geradlinigen Verlauf sind dann erst bei dickeren Schichten zu erwarten. Der Gleichung (6) liegt ein Schichtaufbau aus durchgehenden Kristalliten zugrunde. Dies kann dann auftreten, wenn Kristallite, die sich zu Beginn der Aufdampfung gebildet haben, weiterwachsen oder wenn bei einer kritischen Schichtdicke eine durchgehende Kristallisation der Schicht einsetzt. Bei den hochschmelzenden Metallen beobachtet man dagegen, daß sich beim Niederschlag der Atome dauernd neue Einzelkristallite bilden, die eine Ausdehnung von 100 Å nicht überschreiten. Der Elektronenstrahl muß also hintereinander verschiedenen orientierte Kristallite durchlaufen (Abb. 1c). Bei sehr vielen Kristalliten wird man dann

angenähert mit einem mittleren Absorptionskoeffizienten  $k_0 + k_B/2$  rechnen können. Bei einer begrenzten Anzahl  $n$  von Kristalliten kann man eine mittlere Schwankung um diesen Mittelwert nach der Fehlerrechnung von  $k_B/2\sqrt{n}$  ansetzen. Infolgedessen wird die Gleichung (6) in diesem Falle zu:

$$I/I_0 = e^{-(k_0 + k_B/2) D} \frac{\sinh \frac{k_B \cdot D}{2\sqrt{n}}}{\frac{k_B \cdot D}{2\sqrt{n}}}. \quad (7)$$

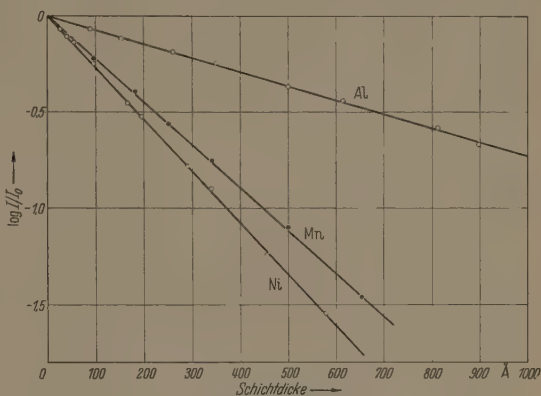


Abb. 2. Elektronenabsorption (80 kV) in Nickel-, Mangan- und Aluminiumschichten.

Für gleiche Schichtdicken  $D$  wird damit das Argument in  $\sinh x/x$  gegenüber (6) um einen Faktor  $1/\sqrt{n}$  verkleinert, was zur Folge hat, daß das Anfangsgebiet, in dem man die Werte noch durch eine Gerade annähern kann, zu größeren Schichtdicken erweitert wird und erhebliche Abweichungen vom geradlinigen Verlauf erst bei wesentlich größeren Schichtdicken zu erwarten sind.

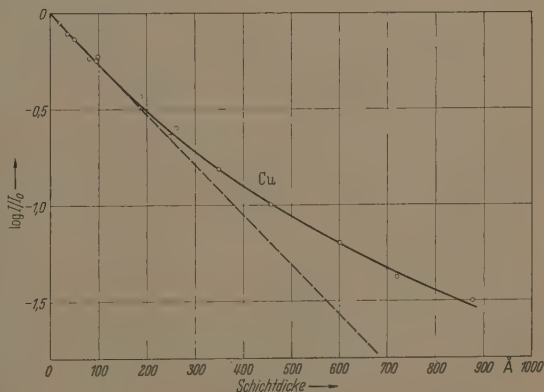


Abb. 3. Elektronenabsorption (80 kV) in Kupferschichten.

### Meßergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Absorptionskurven  $\log I/I_0 = f(D)$  kann man in drei Gruppen einteilen:

I. Ni, Mn und Al (Abb. 2). Die Absorptionskurve verläuft über den gesamten Schichtdickenbereich linear.

IIa. Cu (Abb. 3). Es treten bei größeren Schichtdicken wachsende Abweichungen vom linearen Verlauf auf.



IIb. Ag und Au (Abb. 4). Neben den Abweichungen bei dicken Schichten treten vor allem bei Ag noch Abweichungen bei sehr dünnen Schichten auf.

III. Bi (Abb. 5) und Sb (Abb. 6). Bei einer kritischen Schichtdicke wird ein plötzlicher Knick in der Absorptionskurve beobachtet.

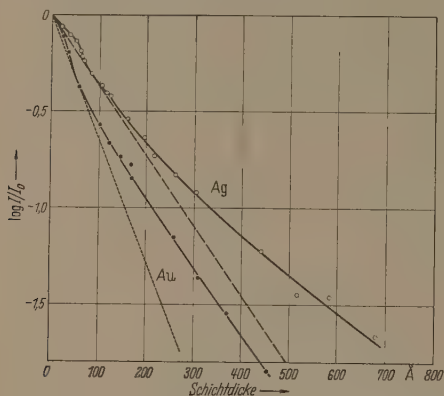


Abb. 4. Elektronenabsorption (80 kV) in Silber- und Goldschichten.

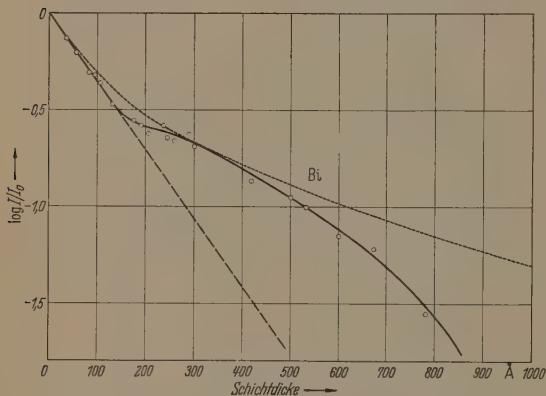


Abb. 5. Elektronenabsorption (80 kV) in Wismutschichten.

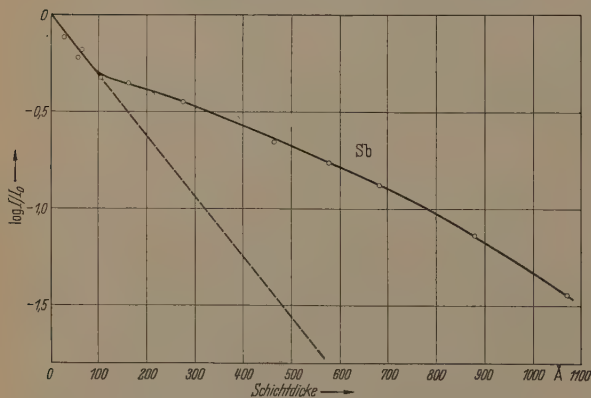


Abb. 6. Elektronenabsorption (80 kV) in Antimonschichten.

Zur Abweichung des Absorptionsverhaltens von Ag- und Au-Schichten bei sehr kleinen Schichtdicken unterhalb 100 Å soll nur bemerkt werden, daß diese Abweichungen durch die Neigung dieser Metalle zur Inselbildung zwanglos erklärt werden können. In

Abb. 7 sollte eine Serie von elektronenmikroskopischen Aufnahmen an den selben Silberschichten, die hier zur Untersuchung gelangten, diese bereits oft beobachtete Inselbildung noch einmal demonstrieren. Die Aufnahmen der dickeren Schichten sollen zeigen, daß bei einer Schichtdicke von 100 Å eine fast vollständige Bedeckung der Unterlage erreicht ist und eine nachträgliche Kristallisation innerhalb der Schicht stattgefunden hat. Da mit einer derartigen Kristallisation eine Aufrauung der Schicht verbunden sein kann, können die Abweichungen vom einfachen Absorptionsgesetz (1) entweder durch Schichtdickenschwankungen (4) oder durch BRAGGSche Reflexion (6) hervorgerufen sein. Wenn man Schichtdickenschwankungen von  $\pm \Delta D$  als alleinige Ursache für die Abweichungen in Erwägung zieht, so kann man nach Gleichung (2) aus einer graphischen Darstellung der Funktion  $\sinh x/x$  den Wert  $k \Delta D$  entnehmen. Der Wert  $I_{rel}$  stellt dabei den gemessenen Wert der Durchlässigkeit dar, während  $I_{platt}$  aus einer Verlängerung des Anfangs linearen Teils abzulesen ist. Aus der Neigung dieser Anfangsgeraden (in den Abb. 3 und 4 gestrichelt eingezeichnet) kann man ferner den Wert von  $k$  entnehmen. Man erhält auf diese Weise für Ag- und Au-Schichten bei dicken Schichten oberhalb 200 Å einen konstanten Wert von  $\Delta D/D = 60-70\%$  unabhängig von der Schichtdicke. Eine derartig starke Oberflächenrauigkeit müßte man aber durch eine Oberflächenabdrucke erkennen. Zu diesem Zweck wurden Aufdampfschichten dieser Metalle mit Silber unter einem Winkel von  $30^\circ$  schräggedampft. Diese Oberflächenabdrücke ist zu entnehmen, daß die Rauigkeit auf jeden Fall kleiner als 100 Å bei einer Schichtdicke von 1000 Å sein muß, was einem  $\Delta D/D < 10\%$  entspricht. Schichtdickenschwankungen können also keinesfalls die großen Abweichungen erklären. Wenn man mit BRAGGScher Reflexion die Ergebnisse zu erklären versucht, so kann man nach (6) den Wert von  $k_B$  ermitteln. Für die Ag-, Au- und Cu-Schichten ergibt sich so ein Wert von  $k_B = 3 k_0$ , was, wenn man geht unabhängig von der Schichtdicke. Danach ist der größte Teil der Strahlung, der aus dem Primärstrahl abgelenkt wird, durch BRAGGSche Reflexion verursacht.

Daß die Größe des Verhältnisses  $k_B/k_0 = 3$  tatsächlich in kristallinen Schichten auftritt, kann man aus jeder photographischen Aufnahme solcher Schichten entnehmen. So wurde z. B. vom Verfasser eine auf einer heißen Kupferunterlage ( $400^\circ\text{C}$ ) aufgedampfte Nickelschicht wegen ihrer gut ausgebildeten Einkristalllamellen näher untersucht. Es wurden Stellen der Schicht photographiert, die infolge BRAGGScher Reflexion sehr dunkel erschienen. Nach leichter Kippung des Präparates mit dem Stereotrieb des Mikroskops kann man erreichen, daß ein solcher Kristallit die gleiche Plattenschwärzung wie die umgebenden Kristallite zeigt. Aus einer gesondert ermittelten Schwärzungskurve des Plattenmaterials erhält man durch eine vergleichende Photometrierung der beiden Platten Werte von  $k_B/k_0$  in der Größenordnung 2 bis 3, was also obige Größenordnung aus den Absorptionsmessungen bestätigt. Leider lassen sich beim Ablösen dieser heiß aufgedampften Nickelschichten von der Kupferunterlage mit Chromsäure die Schichten nicht frei von Rissen präparieren, so daß keine Absorptionsmessungen möglich sind.

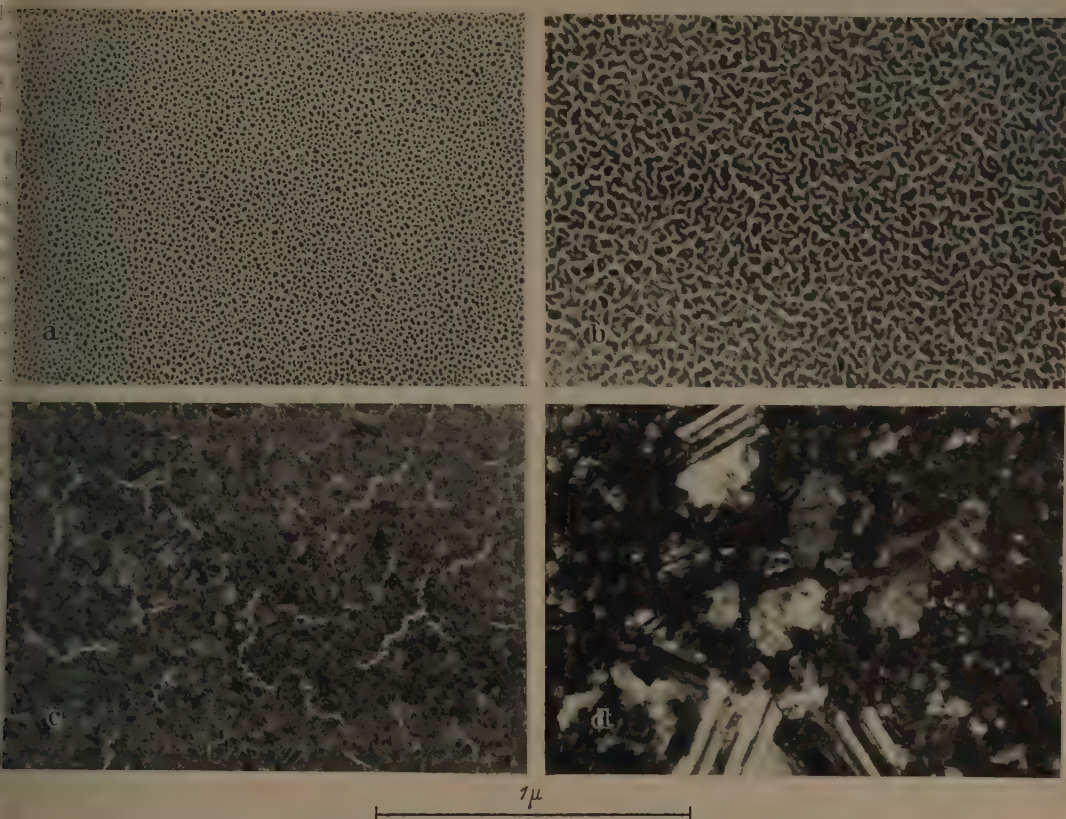


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Struktur von Silberaufdampfschichten auf Formvarfolie.  
a) Schichtdicke: 20 Å, b) 50 Å, c) 120 Å, d) 440 Å (50 000  $\times$ ).

Die auf Formvar kalt aufgedampften Nickel-schichten zeigen ebenso wie die Mn- und Al-Schichten einen sehr feinkristallinen Aufbau. Man hat daher nicht eine Schicht aus durchgehenden Kristalliten (Abb. 1 b) vorliegen, sondern eine solche aus mehreren übereinandergelagerten Kristalliten (Abb. 1 c). Für diesen Fall war gezeigt, daß man mit einer anderen Formel (7) rechnen muß. Wenn man z. B. bei einer 600 Å-Schicht aus Nickel in Abb. 2 eine Abweichung von  $\log I/I_0 = 0,05$  zuläßt, was noch gerade keine merkbare Abweichung vom geraden Verlauf der Kurve bedeuten würde, so findet man ein  $n = 9$ . Für die Kristallitgröße  $a$  gilt somit die Abschätzung  $a = D/n \leq 600/9 \leq 70$  Å. Diese obere Grenze für die Kristallitgröße liegt nach elektronenmikroskopischen Beobachtungen und nach Messungen der Linienverbreiterung von Elektroneninterferenzen bei allen hochschmelzenden Metallen (wie z. B. Ni und Mn) in der richtigen Größenordnung. Es ist zwar merkwürdig, daß gerade Aluminium als sehr niedrig schmelzendes Metall so feinkristallinen Aufbau zeigt. Bei kaltaufgedampften Schichten (20° C) ist dies auch bereits von Hass [3] beobachtet worden. Bei heißer Unterlage wird dagegen eine ähnliche Inselbildung wie bei dünnen Ag- und Au-Schichten beobachtet.

Die Absorptionskurven von Bi und Sb haben als gemeinsames Kennzeichen einen plötzlichen Knick bei einer kritischen Schichtdicke. Bei Antimon-schichten beobachtet man bis 100 Å im Elektronen-

beugungsdiagramm eine amorphe Struktur. Oberhalb Schichtdicken von 100 Å setzt eine spontane Kristallisation ein, die auch zu Oberflächenwanderungen und Schichtdickenschwankungen führt. Die Wismut-schichten zeigen dagegen selbst bei den dünnsten Schichten eine kristalline Struktur. An Hand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen verschiedener Schichtdicken (Abb. 8) erkennt man jedoch einen bemerkenswerten Unterschied zwischen der 90 Å-Schicht und der 290 Å-Schicht. Die erste ist wesentlich feinkristalliner und die einzelnen Kristallite haben eine unregelmäßige Gestalt. Die oberhalb 200 Å einsetzende Sammelkristallisation ist bei den dünnen Schichten offenbar behindert, so daß auch keine Schwankungen der Schichtdicke auftreten. Die mit der Sammelkristallisation verbundene Aufrauung der Schichten beweist ein Oberflächenabdruck mit schrägbedampftem SiO (Abb. 8 d). In Abb. 5 ist die obere gestrichelte Kurve aus der verlängerten Anfangsgeraden mit Hilfe von Gleichung (4) unter der Annahme  $\Delta D/D = 90\%$  berechnet worden. Bei einer Schichtdicke von 300 Å erreichen die Meßwerte tatsächlich diese Kurve. Mit wachsender Schichtdicke macht sich dann ein kontinuierlicher Untergrund in der Schicht bemerkbar. Dies führt dazu, daß die Absorptionskurve bei noch größeren Schichtdicken wieder nach unten abbiegt. Bei diesen dickeren Schichten gewinnen dann aber auch bereits die Abweichungen durch BRAGGSche Reflexion an Bedeutung.



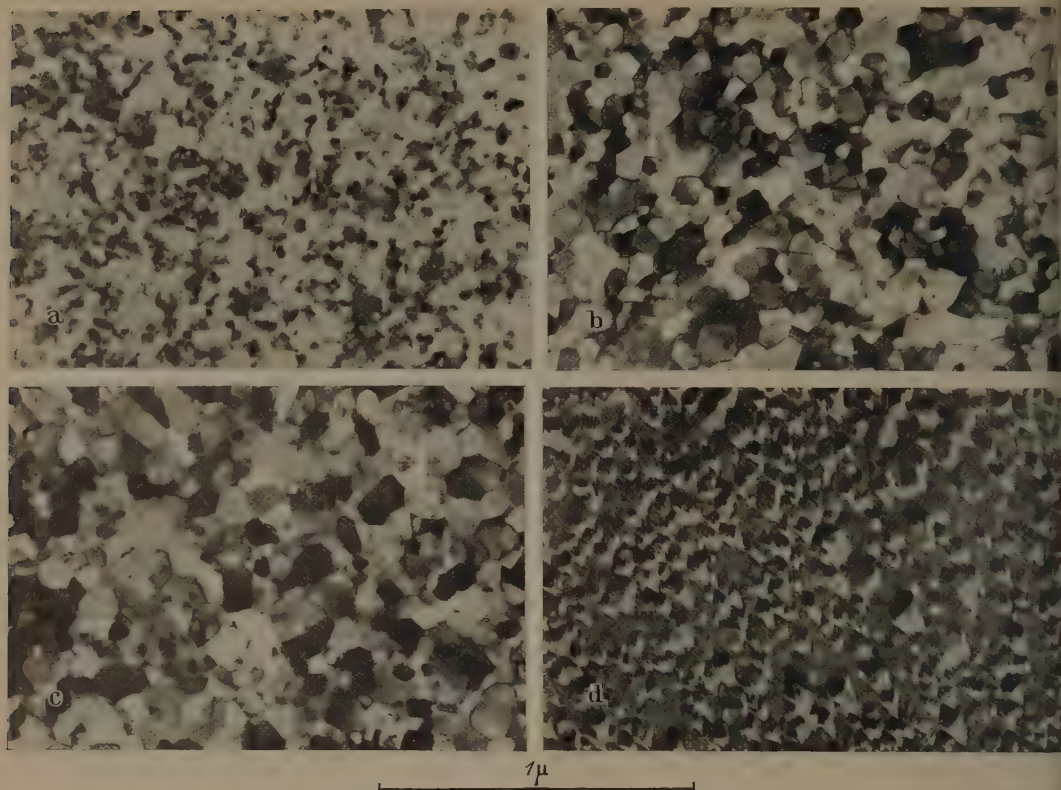


Abb. 8. Elektronenmikroskopische Struktur von Wismutaufdampfschichten auf Formvarfolie  
a) Schichtdicke: 90 Å, b) 290 Å, c) 440 Å, d) SiO-Abdruck (30° schrägbedampft) einer 500 Å dünnen Schicht (50 000 ×)

### Zusammenfassung

Die Schwächung des Primärstrahles im Elektronenmikroskop durch dünne Metallschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke wird durch Schichtdickenschwankungen und BRAGGSche Reflexion beeinflusst. Schichtdickenschwankungen spielen nur bei Wismut und Antimonschichten eine Rolle. Bei Silber-, Gold- und Kupferschichten, die aus durchgehenden Kristalliten bestehen, treten Abweichungen vom einfachen Absorptionsgesetz auf, die durch BRAGGSche Reflexion erklärt werden können. Nur bei Nickel-, Mangan- und Aluminiumschichten mit einem sehr feinkristallinen Aufbau kann man bis zu den vermessenen Schichtdicken von 1000 Å die Messungen durch ein Absorptionsgesetz der Form  $I/I_0 = e^{-kD}$  beschreiben. In diesen Fällen ist es möglich, die Elektronenabsorption

als Verfahren zur Schichtdickenbestimmung anzuwenden. So kann man z. B. eine 20 Å dünne Nickelschicht noch mit einer Genauigkeit von 5% vermessen.

Die Untersuchungen wurden mit einem Siemens-Elmiskop I durchgeführt, welches der Universität Münster von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurde.

Herrn Prof. Dr. E. KAPPLER möchte ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und für wertvolle Diskussionen danken.

**Literatur.** [1] LEISEGANG, S.: Z. Physik **132**, 183 (1952). — [2] WEBER, KL. u. C. VON FRAGSTEIN: Optik **11**, 511 (1954). — [3] HASS, G. u. N. W. SCOTT: J. de phys. et le Rad. **11**, 394 (1950).

Dr. L. REIMER,

Physikalisches Institut der Universität Münster/Westf.

## Zur nichtstationären Diffusion in geschichteten Medien

Von WOLFGANG WILD

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. August 1956)

### 1. Einleitung

Um die Diffusionskonstanten von Substanzen in verschiedenen Medien zu bestimmen, kann man folgendes Verfahren anwenden: Man tränkt eine dünne Cellophanfolie mit einer Lösung der zu untersuchen-

den Substanz, die man mit einem radioaktiven Bestandteil indiziert hat. Sodann bringt man diese Folie in Kontakt mit dem interessierenden Medium. Bei der nun eintretenden Diffusion kann man aus der radioaktiven Strahlung die Konzentration als Funktion von

t und Zeit bestimmen. Kennt man die mathematische Lösung des Diffusionsproblems, so lassen sich die Diffusionskonstanten berechnen.

In der Praxis ist es einfacher, nur die zeitliche Abnahme einer radioaktiven Strahlung bei der in Abb. 1 dargestellten Versuchsanordnung zu untersuchen. Kennt man außer der mathematischen Lösung des Diffusionsproblems noch das Absorptionsgesetz für die radioaktive Strahlung, so läßt sich auch schon aus der hierbei gemessenen Abnahme der radioaktiven Strahlungsintensität eindeutig die gesuchte Diffusionskonstante errechnen.

Das einschlägige Diffusionsproblem: lineare Diffusion in zwei aneinandergrenzenden Medien, die verschiedene Diffusionskonstanten und verschiedene Löslichkeiten für die zu untersuchende Substanz haben, ist allerdings bei etwas anderen Randbedingungen, als in DEG [1] untersucht worden. Seine Lösung ist aber nur bequem anwendbar für lange Zeiten, während in unserem Fall vor allem eine bei kurzen und mittleren Zeiten verwendbare Lösung interessiert.

## 2. Mathematische Formulierung des Problems

Wir nehmen sowohl die Cellophanfolie als auch das anschließende Medium als seitlich unendlich ausgedehnt an.

Die Substanzkonzentration bezeichnen wir  
im Cellophan mit  $c_1(x, t)$   
im Medium mit  $c_2(x, t)$ .

Die Konzentrationen genügen den Diffusionsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} &= \frac{1}{D_1} \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad \text{im Medium 1 (Cellophan)} \\ \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} &= \frac{1}{D_2} \frac{\partial c_2}{\partial t} \quad \text{im Medium 2 (Untersuchungsmedium)} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$D_1$  und  $D_2$  seien die konstanten, aber voneinander verschiedenen Diffusionskonstanten der beiden Medien.

Wir wählen unser Koordinatensystem so, daß die Grenzfläche in die Ebene  $x = 0$  fällt. Die Begrenzungsflächen liegen dann bei  $x = -d_1$  für das Medium 1, bei  $x = d_2$  für das Medium 2.

An den Rändern muß der Diffusionsstrom verschwinden. Wir haben demnach

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial x} &= 0 \quad \text{für } x = -d_1, \\ \frac{\partial c_2}{\partial x} &= 0 \quad \text{für } x = d_2. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

An der Grenze muß Stetigkeit des Diffusionsstromes gefordert werden:

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \quad \text{für } x = 0. \quad (3)$$

Die Konzentrationen müssen an der Grenze im Verhältnis

$$\frac{c_1}{c_2} = L_{12} \quad \text{für } x = 0 \quad (4)$$

stehen.  $L_{12}$  ist der Verteilungskoeffizient, nach dem sich das Gleichgewicht einstellt. Er steht in engem Zusammenhang mit den Löslichkeiten der beiden Medien für die zu untersuchende Substanz [1].

Schließlich haben wir noch die Anfangsbedingungen zu formulieren.

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= c_0 \quad \text{für } t = 0, \\ c_2 &= 0 \quad \text{für } t = 0. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

## 3. Lösung des Problems für kurze Zeiten

a) Lösungsansatz. Es ist bekannt, daß die Fehlerfunktionen  $\Phi\left(\frac{a \pm x}{2\sqrt{D_1 t}}\right)$  mit

$$\Phi(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-t^2} dt \quad (6)$$

Lösungen der Diffusionsgleichung mit der Konstante  $D$  sind.

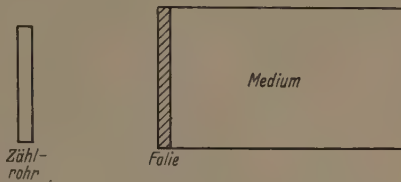


Abb. 1. Schematische Darstellung der betrachteten Anordnung.

Eine Betrachtung der Struktur der Rand- und Anfangsbedingungen legt es deshalb unmittelbar nahe, folgende Doppelreihe von Fehlerfunktionen als Lösungsansatz zu verwenden.

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= c_0 \left\{ 1 + \sum_{\mu, \nu=0}^{\infty} a_{\mu\nu} \bar{\Phi} \left( \frac{2\mu d_1 + 2\nu/q d_2 + x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) + \sum_{\mu, \nu=0}^{\infty} b_{\mu\nu} \bar{\Phi} \left( \frac{2\mu d_1 + 2\nu/q d_2 - x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) \right\} \\ c_2 &= c_0 \left\{ \sum_{\mu, \nu=0}^{\infty} a'_{\mu\nu} \bar{\Phi} \left( \frac{2\mu q d_1 + 2\nu d_2 - x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) + \sum_{\mu, \nu=0}^{\infty} b'_{\mu\nu} \bar{\Phi} \left( \frac{2\mu q d_1 + 2\nu d_2 + x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Hierbei ist

$$\bar{\Phi}(y) = 1 - \Phi(y) \quad (8)$$

und

$$q = \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} \quad (9)$$

gesetzt.

b) Anfangs- und Randbedingungen. Man erkennt sofort, daß unser Ansatz die Anfangsbedingungen erfüllt, da

$$\bar{\Phi}(\infty) = 1 - \Phi(\infty) = 0 \quad (10)$$

ist und das Argument der Fehlerfunktionen für  $t \rightarrow 0$  gegen  $\infty$  strebt. Damit erhält man wie gefordert

$$c_1 = c_0 \quad c_2 = 0 \quad \text{für } t = 0.$$

Die Randbedingung (2) für  $x = -d_1$  erfordert

$$a_{\mu+1, \nu} - b_{\mu\nu} = 0. \quad (11)$$

Entsprechend erhalten wir aus der Randbedingung (2) für  $x = d_2$

$$a'_{\mu\nu+1} - b'_{\mu\nu} = 0. \quad (12)$$

Die Bedingung (4) für  $x = 0$  führt, da  $\bar{\Phi}(0) = 1$  ist, auf die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} (1 + a_{00} + b_{00}) &= L_{12}(a'_{00} + b'_{00}) \\ (a_{\mu\nu} + b_{\mu\nu}) &= L_{12}(a'_{\mu\nu} + b'_{\mu\nu}) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

(für  $\mu, \nu$  nicht beide gleich 0)

während aus (3) folgt

$$\sqrt{D_1}(a_{\mu\nu} - b_{\mu\nu}) = \sqrt{D_2}(-a'_{\mu\nu} + b'_{\mu\nu}). \quad (14)$$



c) Aufstellung von Rekursionsformeln. Man sieht zunächst aus (11) und (12), daß

$$a_{0\nu} = a'_{\mu 0} = 0 \quad (15)$$

ist, da es keine  $b_{\mu\nu}$  oder  $b'_{\mu\nu}$  mit negativen Indizes gibt, die von 0 verschieden sind.

Damit folgt aus (13) und (14)

$$b'_{00} = \frac{1}{q + L_{12}}, \quad b_{00} = \frac{-q}{q + L_{12}} \quad (16)$$

$$(b_{\mu-1\nu} + b'_{\mu\nu}) = L_{12} (b'_{\mu\nu-1} + b'_{\mu\nu})$$

$$(b_{\mu-1\nu} - b'_{\mu\nu}) = -q (b'_{\mu\nu-1} - b'_{\mu\nu})$$

mit den Rekursionslösungen

$$\left. \begin{aligned} b_{\mu\nu} &= \frac{2qL_{12}b'_{\mu\nu-1} - (q-L_{12})b_{\mu-1\nu}}{(q+L_{12})} \\ b'_{\mu\nu} &= \frac{2b_{\mu-1\nu} + (q-L_{12})b'_{\mu\nu-1}}{(q+L_{12})} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Alle auftretenden Größen, die negative Indizes enthalten, sind dabei = 0 zu setzen.

d) Lösung der Rekursionsformeln. Die Rekursionsformeln (17) setzen uns in die Lage, unsere Lösung (7) mit beliebiger Genauigkeit darzustellen. Jedoch wäre eine explizite Angabe der Koeffizienten  $b_{\mu\nu}$  und  $b'_{\mu\nu}$  für die Auswertung erheblich bequemer.

Tatsächlich gelingt es sehr leicht, eine explizite Darstellung von  $b_{\mu 0}$  zu erhalten. Da  $b'_{\mu-1} = 0$  ist, folgt nämlich

$$b_{\mu 0} = -\frac{q-L_{12}}{q+L_{12}} b_{\mu-1 0} \quad (18)$$

und unter Berücksichtigung von  $b_{0 0}$

$$b_{\mu 0} = (-1)^{\mu+1} q \frac{(q-L_{12})^{\mu}}{(q+L_{12})^{\mu+1}}. \quad (19)$$

Ganz entsprechend ergeben sich

$$\left. \begin{aligned} b'_{\mu 0} &= (-1)^{\mu} \cdot 2q \frac{(q-L_{12})^{\mu-1}}{(q+L_{12})^{\mu+1}} \quad (\mu=1, \dots), \\ b'_{0\nu} &= \frac{(q-L_{12})^{\nu}}{(q+L_{12})^{\nu+1}} \quad (\nu=0, \dots), \\ b_{0\nu} &= 2qL_{12} \frac{(q-L_{12})^{\nu-1}}{(q+L_{12})^{\nu+1}} \quad (\nu=1, \dots). \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Von diesen Darstellungen ausgehend, kann man ohne größere Schwierigkeiten, die nächsthöheren  $b_{\mu\nu}$  und  $b'_{\mu\nu}$  ermitteln. Wir erhielten z. B.

$$\left. \begin{aligned} b_{\mu 1} &= (-1)^{\mu} \cdot 2qL_{12} \frac{(q-L_{12})^{\mu-1}}{(q+L_{12})^{\mu+2}} [(2\mu+1)q-L_{12}] \\ &\quad \mu=0, \dots \\ b_{\mu 2} &= (-1)^{\mu} \cdot 2qL_{12} \frac{(q-L_{12})^{\mu-2}}{(q+L_{12})^{\mu+3}} [(2\mu+1)q^3 \\ &\quad - (4\mu(\mu+1)+3)q^2L_{12} + (6\mu+3)qL_{12}^2 - L_{12}^3] \\ &\quad \mu=0, \dots \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

und entsprechende Formeln für  $b_{1\nu}$ ,  $b_{2\nu}$ ,  $b'_{\mu 1}$ ,  $b'_{\mu 2}$ ,  $b'_{2\nu}$ ,  $b'_{1\nu}$ .

Die Suche nach einer analytischen Zusammenfassung der so berechneten Spezialfälle führte uns auf die allgemeine Darstellung

$$\begin{aligned} b_{\mu\nu} &= (-1)^{\mu} \cdot 2qL_{12} \cdot \frac{(q-L_{12})^{\mu+\nu-2}}{(q+L_{12})^{\mu+\nu+1}} \\ &\times \left\{ \sum_{\alpha} \binom{\mu}{\alpha} \binom{\nu-1}{\alpha} (-4qL_{12})^{\alpha} \frac{(2\mu+1-\alpha)q-(\alpha+1)L_{12}}{(\alpha+1)(q-L_{12})^{2\alpha}} \right\} \\ &\text{für } \nu \neq 0. \end{aligned} \quad (22)$$

$$b_{\mu 0} = (-1)^{\mu+1} \cdot q \frac{(q-L_{12})^{\mu}}{(q+L_{12})^{\mu+1}} \text{ für } \nu = 0. \quad (23)$$

$$\begin{aligned} b'_{\mu\nu} &= (-1)^{\mu} \cdot 2q \cdot \frac{(q-L_{12})^{\mu+\nu-2}}{(q+L_{12})^{\mu+\nu+1}} \\ &\times \left\{ \sum_{\alpha} \binom{\mu-1}{\alpha} \binom{\nu}{\alpha} (-4qL_{12})^{\alpha} \frac{(\alpha+1)q-(2\nu+1-\alpha)L_{12}}{(\alpha+1)(q-L_{12})^{2\alpha}} \right\} \\ &\text{für } \mu \neq 0. \end{aligned} \quad (24)$$

$$b'_{0\nu} = \frac{(q-L_{12})^{\nu}}{(q+L_{12})^{\nu+1}} \text{ für } \mu = 0. \quad (25)$$

Durch Einsetzen in (13) und (14) bestätigt man nach längerer Rechnung, daß (22) bis (25) wirklich allgemein gültig ist.

e) Lösung für den allgemeinen Fall. Wir können nunmehr unmittelbar die Lösung für den allgemeinen Fall anschreiben, indem wir (22) bis (25) in (7) einsetzen.

Diese beiden Reihen sind trotz ihres schwerfälligen Aussehens bequem zu handhaben, da die Fehlerfunktionen gut tabelliert sind und mit wachsendem Argument sehr rasch gegen 0 gehen, so daß man für nicht allzu lange Zeiten mit den niedrigsten Reihengliedern auskommt.

f) Spezialfälle.

$\alpha) d_2 = \infty$ .

Dieser Fall ist bei den meisten experimentellen Untersuchungen praktisch realisiert.

Wegen  $\bar{\Phi}(\infty) = 0$  fallen alle Glieder weg, bei denen  $\nu \neq 0$  ist.

$$\left. \begin{aligned} c_1(x, t) &= c_0 \left\{ 1 - \frac{q}{q+L_{12}} \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(q-L_{12})^{\mu}}{(q+L_{12})^{\mu+1}} \right. \\ &\times (-1)^{\mu} \left[ \bar{\Phi} \left( \frac{2(\mu+1)d_1+x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) + \bar{\Phi} \left( \frac{2\mu d_1-x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) \right] \Big\} \\ c_2(x, t) &= c_0 \left\{ \frac{1}{q+L_{12}} \bar{\Phi} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) + \sum_{\mu=1}^{\infty} (-1)^{\mu} \right. \\ &\times 2q \frac{(q-L_{12})^{\mu-1}}{(q+L_{12})^{\mu+1}} \bar{\Phi} \left( \frac{2\mu q d_1+x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \Big\} \\ \beta) d_1 &= \infty. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Dieser Fall ist von geringer praktischer Bedeutung. Hier fallen alle Glieder mit  $\mu \neq 0$  weg.

$$\left. \begin{aligned} c_1(x, t) &= c_0 \left\{ 1 - \frac{q}{q+L_{12}} \bar{\Phi} \left( \frac{-x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) + \sum_{\nu=1}^{\infty} 2qL_{12} \right. \\ &\times \frac{(q-L_{12})^{\nu-1}}{(q+L_{12})^{\nu+1}} \bar{\Phi} \left( \frac{2\nu q d_2-x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) \Big\} \\ c_2(x, t) &= c_0 \left\{ \frac{1}{q+L_{12}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(q-L_{12})^{\nu}}{(q+L_{12})^{\nu+1}} \left[ \bar{\Phi} \left( \frac{2\nu d_2+x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \right. \right. \\ &\left. \left. + \bar{\Phi} \left( \frac{2(\nu+1)d_2-x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

#### 4. Lösung des Problems für lange Zeiten

Eine für lange Zeiten gut konvergente Reihenentwicklung erhält man analog zu DEEG mit dem üblichen FOURIERSchen Ansatz:

$$\left. \begin{aligned} c_1(x, t) &= c'_1(x) \exp(-\lambda_1^2 D_1 t) \\ c_2(x, t) &= c'_2(x) \exp(-\lambda_2^2 D_2 t) \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Für  $c'_1(x)$  und  $c'_2(x)$  erhält man durch Einsetzen in (1) die Wellengleichungen

$$\frac{d^2 c'_1}{dx^2} + \lambda_1^2 c'_1 = 0, \quad \frac{d^2 c'_2}{dx^2} + \lambda_2^2 c'_2 = 0 \quad (29)$$

in den Lösungen

$$\left. \begin{aligned} c'_1 &= \alpha_1 \cos(\lambda_1 x) + \beta_1 \sin(\lambda_1 x), \\ c'_2 &= \alpha_2 \cos(\lambda_2 x) + \beta_2 \sin(\lambda_2 x). \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Die Randbedingungen an der Grenzfläche erfordern

$$c_1 = \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} \lambda_2, \quad \alpha_1 = L_{12} \alpha_2, \quad \beta_1 = \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} \beta_2. \quad (31)$$

Die Randbedingungen an der äußeren Begrenzung erzwingen:

$$\left. \begin{aligned} \beta_1 \cdot \cos(\lambda_1 d_1) + \alpha_1 \sin(\lambda_1 d_1) &= 0, \\ \beta_1 \cdot \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \cos\left(\lambda_1 \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} d_2\right) \\ - \alpha_1 \frac{1}{L_{12}} \sin\left(\lambda_1 \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} d_2\right) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Diese homogenen Gleichungen sind nur lösbar, wenn die Determinante verschwindet, was auf die transcendente Gleichung führt

$$L_{12} \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \operatorname{tg}(\lambda_1 d_1) = -\operatorname{tg}\left(\lambda_1 \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} d_2\right). \quad (33)$$

Die Wurzeln dieser Gleichung liefern die Eigenwerte  $\lambda_1^s$  und über (31) auch  $\lambda_2^s$ .

Aus (30) erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} c(x) &= \sum_s L_{12} \gamma_s (\cos(\lambda_1^s x) - \operatorname{tg}(\lambda_1^s d_1) \sin(\lambda_1^s x)) \\ &= \sum_s \psi_1^s(x) \\ c(x) &= \sum_s \gamma_s (\cos(\lambda_2^s x) + \operatorname{tg}(\lambda_2^s d_2) \sin(\lambda_2^s x)) \\ &= \sum_s \psi_2^s(x). \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Wir müssen nun noch die  $\gamma_s$  so bestimmen, daß die Anfangsbedingung erfüllt ist. Dazu bedenken wir, daß

$$\left. \begin{aligned} D_1 \int_{-d_1}^0 \left\{ \psi_1^s \frac{d^2 \psi_1^s}{dx^2} - \psi_1^s \frac{d^2 \psi_1^s}{dx^2} \right\} dx \\ + L_{12} D_2 \int_0^{d_2} \left\{ \psi_2^s \frac{d^2 \psi_2^s}{dx^2} - \psi_2^s \frac{d^2 \psi_2^s}{dx^2} \right\} dx \\ = D_1 \left\{ \psi_1^s \frac{d\psi_1^s}{dx} - \psi_1^s \frac{d\psi_1^s}{dx} \right\}_{x=0} \\ - D_1 \left\{ \psi_1^s \frac{d\psi_1^s}{dx} - \psi_1^s \frac{d\psi_1^s}{dx} \right\}_{x=-d_1} \\ + L_{12} D_2 \left\{ \psi_2^s \frac{d\psi_2^s}{dx} - \psi_2^s \frac{d\psi_2^s}{dx} \right\}_{x=d_2} \\ - D_2 \cdot L_{12} \left\{ \psi_2^s \frac{d\psi_2^s}{dx} - \psi_2^s \frac{d\psi_2^s}{dx} \right\}_{x=0} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

st, wegen der Randbedingung (2) bis (4).

Unter Verwendung der Wellengleichungen (29) können wir statt (35) schreiben

$$\left. \begin{aligned} D_1 [\lambda_1^{s2} - \lambda_1^{r2}] \int_{-d_1}^0 \psi_1^s \psi_1^r dx \\ + L_{12} D_2 [\lambda_2^{s2} - \lambda_2^{r2}] \int_0^{d_2} \psi_2^s \psi_2^r dx = 0 \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

oder, da nach (31)

$$D_1 [\lambda_1^{s2} - \lambda_1^{r2}] = D_2 [\lambda_2^{s2} - \lambda_2^{r2}]$$

ist,

$$\int_{-d_1}^0 \psi_1^r \psi_1^s dx + L_{12} \int_0^{d_2} \psi_2^r \psi_2^s dx = 0 \quad \text{für } r \neq s. \quad (37)$$

Benutzen wir die Orthogonalitätsrelation (37), so erhalten wir wegen der Anfangsbedingung (5) für die  $\gamma_s$

$$\gamma_s = c_0 \frac{\int_{-d_1}^0 (\cos(\lambda_1^s x) - \operatorname{tg}(\lambda_1^s d_1) \sin(\lambda_1^s x)) dx + \int_0^{d_2} (\cos(\lambda_2^s x) + \operatorname{tg}(\lambda_2^s d_2) \sin(\lambda_2^s x)) dx}{L_{12} \int_{-d_1}^0 [(\cos(\lambda_1^s x) - \operatorname{tg}(\lambda_1^s d_1) \sin(\lambda_1^s x))^2 dx + \int_0^{d_2} [(\cos(\lambda_2^s x) + \operatorname{tg}(\lambda_2^s d_2) \sin(\lambda_2^s x))^2 dx]} \quad (38)$$

Dies ergibt explizit

$$\gamma_s = c_0 \frac{\operatorname{tg}(\lambda_1^s d_1)}{\lambda_1^s \cdot N} \quad (39)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} N &= \frac{L_{12}}{2} \left[ d_1 (1 + \operatorname{tg}^2(\lambda_1^s d_1)) + \frac{\sin \lambda_1^s d_1}{\lambda_1^s} \right. \\ &\quad \times (\cos(\lambda_1^s d_1) (1 - \operatorname{tg}^2(\lambda_1^s d_1)) + \operatorname{tg}(\lambda_1^s d_1) \sin(\lambda_1^s d_1)) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[ d_2 (1 + \operatorname{tg}^2(\lambda_2^s d_2)) + \frac{\sin \lambda_2^s d_2}{\lambda_2^s} \right. \\ &\quad \times (\cos(\lambda_2^s d_2) (1 - \operatorname{tg}^2(\lambda_2^s d_2)) + \operatorname{tg}(\lambda_2^s d_2) \sin(\lambda_2^s d_2)) \left. \right] \left. \right] \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Gehen wir mit (34), (39) und (40) in (28) ein, so erhalten wir eine Lösung, die sich für hinreichend lange Zeiten durch wenige Summenglieder sehr genau darstellen läßt und für  $t \rightarrow \infty$  gegen

$$\left. \begin{aligned} c_1(x, \infty) &= \frac{c_0 d_1 L_{12}}{L_{12} d_1 + d_2} \\ c_2(x, \infty) &= \frac{c_0 d_1}{L_{12} d_1 + d_2} \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

strebt.

## 5. Resultate

Zur Auswertung der Formeln (26) und (27) ist es zweckmäßig, folgende Größen einzuführen:

$$\left. \begin{aligned} q' &= q/L_{12}, \quad D'_1 = D_1 \cdot L_{12}, \quad D'_2 = D_2, \\ c'_1 &= c_1/L_{12}, \quad c'_2 = c_2, \quad c'_0 = c_0/L_{12}, \\ d'_1 &= d_1 \cdot L_{12}, \quad d'_2 = d_2, \quad d'_2/d'_1 = \beta. \\ x' &= \frac{x}{d'_1} = \frac{x \cdot L_{12}}{d'_1} \quad \text{für } x < 0, \\ &= \frac{x}{d'_1 \cdot L_{12}} = \frac{x}{d'_1} \quad \text{für } x > 0, \quad T' = \frac{\sqrt{D_1 t}}{d'_1} = \frac{\sqrt{D'_1 t}}{d'_1} \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

Dann erhält z. B. (26) in den gestrichenen Größen die Form:

$$\begin{aligned} c'_1 &= c'_0 \left\{ 1 + \sum_{\mu=0}^{\infty} (-1)^{\mu+1} \frac{q'}{q'+1} \frac{(q'-1)^{\mu}}{(q'+1)^{\mu}} \right. \\ &\quad \times \left[ \bar{\Phi} \left( \frac{2\mu-x'}{2T'} \right) + \bar{\Phi} \left( \frac{2(\mu+1)+x'}{2T'} \right) \right] \left. \right\} \\ c'_2 &= c'_0 \left\{ \frac{1}{q'+1} \bar{\Phi} \left( \frac{x'}{2q'T'} \right) + \sum_{\mu=1}^{\infty} (-1)^{\mu} \right. \\ &\quad \times \frac{2q'}{(q'+1)^2} \frac{(q'-1)^{\mu-1}}{(q'+1)^{\mu-1}} \bar{\Phi} \left( \frac{2\mu q'+x'}{2q'T'} \right) \left. \right\}. \end{aligned}$$

Zeit und Längen werden in dimensionslosen Größen gemessen. Man erkennt nach dieser Umschreibung insbesondere, daß  $L_{12}$  keine die Struktur der Lösung bestimmende Größe ist, sondern bloß in die Umrechnung der fiktiven gestrichenen Größen auf die physikalischen ungestrichenen eingeht. Unsere Lösung hängt



wesentlich von den zwei Parametern  $\beta$  und  $q'$  ab, während alle anderen Konstanten in die Skalendefinitionen aufgenommen werden können.

In den Abb. 2 bis 7 geben wir einige Beispiele für die berechnete Konzentration als Funktion von Ort und Zeit für verschiedene Parameterwerte von  $\beta$  und  $q'$ . Wichtig für die Bestimmung der Diffusionskonstanten ist Abb. 5, in der bei unendlich ausgedehntem Medium 2 für einen bestimmten Ort und eine bestimmte Zeit die Konzentration als Funktion von  $q'$  aufgetragen ist. Man erkennt ein deutlich ausgeprägtes Maximum. Für sehr kleine  $D_2$  ist zu der gewählten Zeit am gewählten Ort noch kaum hereindiffundierende Substanz angelangt, für sehr große  $D_2$  dagegen geht die Diffusion

so rasch vonstatten, daß die Konzentration keir hohen Werte erreichen kann. Die Messung der Konzentration an mindestens zwei Orten zu einer bestimmten Zeit kann damit zur eindeutigen Ermittlung von  $q'$  verwendet werden. In gewissen Bereichen von  $q'$  ist das Verfahren sehr empfindlich.

Auf eine Angabe der Werte für die Zählrate haben wir verzichtet, da durch  $\mu_1$  und  $\mu_2$  zwei neue Parameter hereinkommen und das ermittelte Ergebnis eines Spezialfalles von keinerlei allgemeinen Nutzen ist. Selbstverständlich ist  $N$  eine monoton abfallende Funktion von  $t$ , die bei endlichem Medium und sehr lange Lebensdauer der radioaktiven Ionen in einen endlichen Sättigungswert mündet.

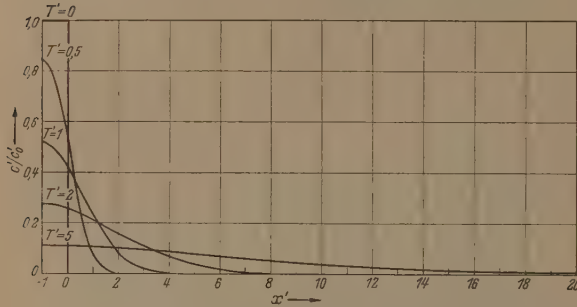


Abb. 2. Die „Konzentration“  $c$  als Funktion des Ortes  $x'$  für verschiedene Zeiten  $T'$ . Parameter:  $\beta = \infty$ ;  $q' = 1$ . Aus den Kurven läßt sich insbesondere sofort der Fall gleicher Medien ( $L_{12} = 1$ ) ablesen.

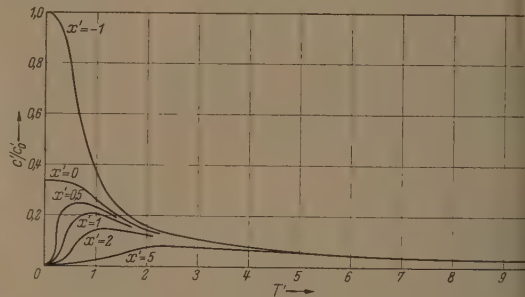


Abb. 5. Die „Konzentration“  $c$  als Funktion der Zeit  $T'$  für verschiedene Orte  $x'$ . Parameter wie in Abb. 2:  $\beta = \infty$ ;  $q' = 2$ .

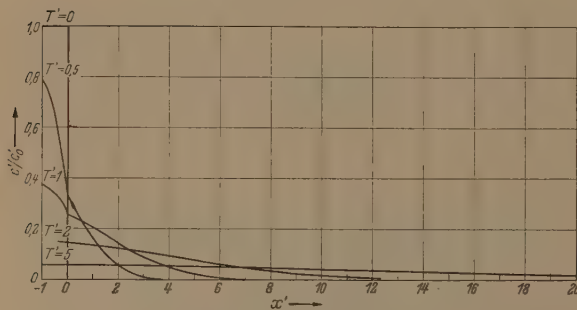


Abb. 3. Die „Konzentration“  $c$  als Funktion des Ortes  $x'$  für verschiedene Zeiten  $T'$ . Parameter:  $\beta = \infty$ ;  $q' = 2$ .

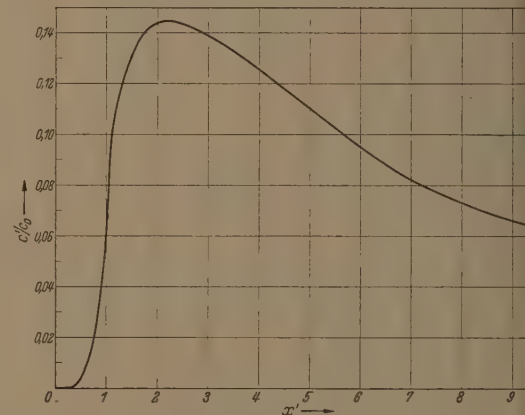


Abb. 6. Die „Konzentration“  $c$  als Funktion von  $q'$  für  $x' = 2$  und  $T' = 1$ . Parameter:  $\beta = \infty$ .

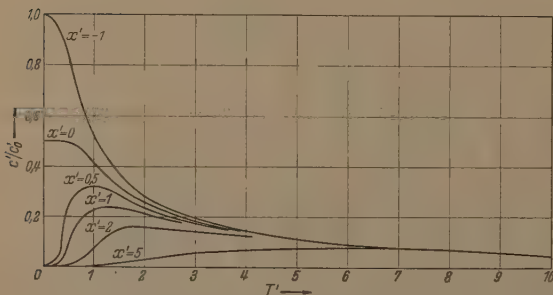


Abb. 4. Die „Konzentration“  $c$  als Funktion der Zeit  $T'$  für verschiedene Orte  $x'$ . Parameter wie in Abb. 1:  $\beta = \infty$ ;  $q' = 1$ .

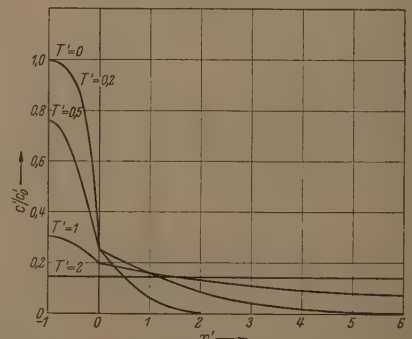


Abb. 7. Die „Konzentration“  $c$  als Funktion des Ortes  $x'$  für verschiedene Zeiten  $T'$ . Parameter:  $\beta = 6$ ;  $q' = 8$ . Dies ist ein Beispiel für einen ganz allgemeinen Fall.

## Zusammenfassung

Das Problem der nichtstationären linearen Diffusion in zwei begrenzten geschichteten Medien verschiedener Diffusionskonstante wurde unter der Bedingung verschwindenden Diffusionsstromes an den Außenrändern für lange und kurze Zeiten gelöst. Eine Methode zur Bestimmung der Diffusionskonstanten mittels Messung der radioaktiven Strahlung einer Indikatorsubstanz wurde diskutiert.

Herrn Prof. Dr. H. MAIER-LEIBNITZ und Herrn Dr. W. BALDUS möchte ich herzlich dafür danken, daß sie mich auf dieses im Zusammenhang mit einer Diplomarbeit von Herrn W. MERL aufgetretene Problem aufmerksam gemacht und durch anregende Diskussionen unterstützt haben.

Literatur. [1] DEEG, E.: Z. angew. Phys. 5, 372 (1953).

Dr. WOLFGANG WILD, Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München.

## Berichte

## Die Kleinwinkelstreuung der Röntgenstrahlen und ihre Anwendung zur Teilchengrößebestimmung

Von VOLKMAR GEROLD

Mit 14 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. Juli 1956)

Die Methode der Kleinwinkelstreuung hat in vielen Gebieten Eingang gefunden, wo es sich um die Bestimmung von Teilchengrößen und Teilchenformen submikroskopisch kleiner Partikel handelt, die auch mit dem Elektronenmikroskop kaum zu beobachten sind. Die Teilchendurchmesser liegen dabei in der Größenordnung von  $10^{-7}$  bis  $10^{-5}$  cm (10 bis 1000 Å). Mit Erfolg sind hier Makromoleküle, Hochpolymere sowie Festkörper in kolloidaler Verteilung untersucht worden. Es lassen sich jedoch nicht nur Teilchen im eigentlichen Sinne beobachten, sondern ebenso Inhomogenitäten in festen Stoffen, wie sie beispielsweise bei Metallen unter starker Verformung oder bei Mischkristallen in Folge der Entmischung der beteiligten Atomsorten auftreten. Der vorliegende Bericht gibt einen Überblick über die Entstehung der Kleinwinkelstreuung, die Möglichkeiten der Deutung der experimentell gefundenen Intensitätsverteilungen, sowie über die Grenzen der Aussagen, die sich hier machen lassen.

BRAGGScher Winkel (= halber Beugungswinkel  $\varepsilon$ ) bezeichnet wird. Der Vektor  $h$  wird wegen seiner Dimension  $\text{cm}^{-1}$  oder  $\text{\AA}^{-1}$  „reziproker Gittervektor“ genannt. Bei vielen Problemen wie auch beim vorliegenden besteht keine Richtungsabhängigkeit der Intensitätsverteilung, sie ist dann eine Funktion des Betrages von  $h$ .

$\alpha$  ist ein Zahlenfaktor, der das Streuvermögen eines Elektrons angibt. Sein Wert ist nur von Interesse, wenn Absolutmessungen der Intensität durchgeführt werden sollen.  $f^2(h)$  gibt die Streuintensität eines Atoms, bezogen auf dasjenige eines Elektrons, an. Sie ist winkelabhängig, da der Atomdurchmesser größenordnungsmäßig gleich der Wellenlänge  $\lambda$  des Röntgenstrahles ist. In allen folgenden Formeln ist der Faktor  $\alpha I_0$  weggelassen worden.

Nun lassen wir die  $M$  Atome unseres Gases zu  $N$  Molekülen oder Teilchen von je  $n$  Atomen zusammentreten. Wie DEBYE [1] gezeigt hat,

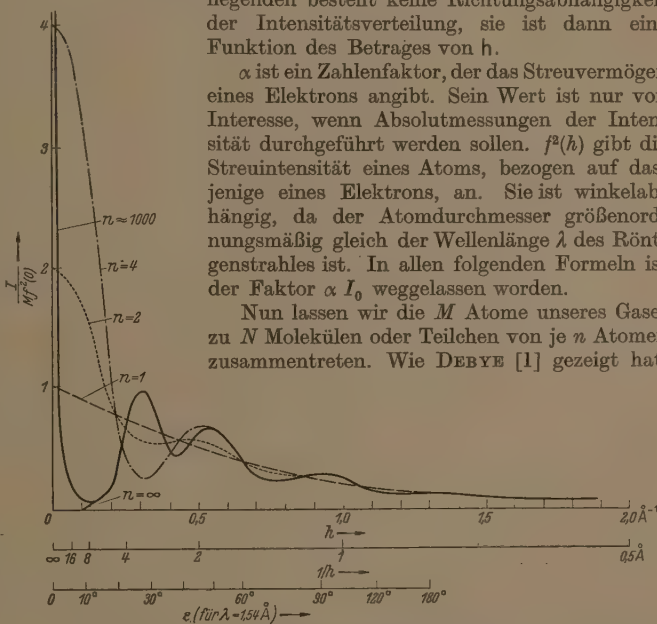


Abb. 1. Änderung der Streuintensität  $I(h)$  eines mehratomigen Gases mit der Atomzahl pro Molekül (schematisch).

$n$  = Zahl der Atome pro Molekül,  $M = Nn$  = Gesamtzahl der Atome.

## I. Die Entstehung der Kleinwinkelstreuung

Wir gehen aus von der Streuung eines monochromatischen Gases, dessen Anzahl an Atomen  $M$  betragen möge. Sie werden von einem parallelen Röntgenstrahlbündel der Intensität  $I_0$  und der Wellenlänge  $\lambda$  bestrahlt. Dabei entsteht eine Streustrahlung, die proportional der Zahl der bestrahlten Atome  $M$ , der Primärintensität  $I_0$  und dem Streuvermögen  $f^2$  eines Atomes ist:

$$I(h) = \alpha I_0 M f^2(h).$$

Wobei  $h$  das bei Untersuchungen von Beugungserscheinungen übliche Winkelmaß, definiert durch die Gleichung

$$h = \frac{s - s_0}{\lambda}; \quad |h| = \bar{h} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

wobei  $s_0$  und  $s$  die Richtungsvektoren der Einstrahlung bzw. Beobachtungsrichtung sind und  $\theta = \varepsilon/2$  als

erhält man dann eine Intensitätsverteilung

$$I(h) = N f^2 \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\sin 2\pi r_{jk} h}{2\pi r_{jk} h} = N f^2 \left[ n + \sum_{j \neq k} \frac{\sin 2\pi r_{jk} h}{2\pi r_{jk} h} \right].$$

$r_{jk}$  ist dabei der Abstand zwischen dem Atom  $j$  und dem Atom  $k$  in einem Teilchen. Die Funktion  $\frac{\sin 2\pi r h}{2\pi r h}$

hat für  $r h = 0$  ihren maximalen Wert 1 und oszilliert dann mit abnehmender Amplitude um den Wert Null.



In Abb. 1 ist die Entwicklung der Streukurve mit wachsender Atomzahl pro Teilchen schematisch dargestellt, wobei jeweils die Gesamtzahl  $M$  der bestrahlten Atome (also die bestrahlte Gesamtmasse) konstant gehalten ist. Man sieht deutlich, wie sich mit zunehmendem Molekulargewicht der Teilchen eine intensive Kleinwinkelstreuung herausbildet, die um so intensiver wird und auf immer kleinere Winkelbereiche beschränkt bleibt, je größer das Molekül wird. Diese Kleinwinkelstreuung setzt sich schließlich scharf ab von der Streuung bei großen Winkeln, und wir können dann deutlich zwei Bereiche unterscheiden:

### 1. Der Kleinwinkelbereich

Die Intensität wird durch die Anzahl der Atome in einem Teilchen bestimmt. Die Maximalintensität liegt beim Winkel Null und ist proportional dem Quadrat der Anzahl der Elektronen im Teilchen. Der weitere Verlauf wird durch die Größe und Form der Partikel bestimmt, die Intensität nimmt mit wachsendem Winkel um so rascher ab, je größer sie ist.

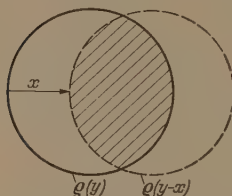


Abb. 2. Das Faltungsquadrat einer Kugel.

### 2. Der Weitwinkelbereich

Hier spielt die Atomordnung innerhalb der Teilchen die wesentliche Rolle. Die Intensität ist weitgehend unabhängig von der Teilchengröße. Die Intensitätsmaxima werden hervorgerufen durch die

diskreten Atomabstände  $r_{jk}$  im Molekül.

In Abb. 1 wurde angenommen, daß nur die kleinen  $r_{jk}$ -Werte diskret sind, während die großen kontinuierlich vorkommen (Moleküle mit Flüssigkeitsstruktur). Es ändert sich dann beim weiteren Wachstum der Moleküle in diesem Bereich die Streukurve nicht mehr wesentlich. Ein anderes Verhalten liegt vor, wenn die Moleküle kristallin sind, d. h. auch die großen  $r_{jk}$ -Werte eine diskrete Verteilung besitzen. Dann werden mit zunehmender Größe der Moleküle die Maxima der Streukurve immer schärfer und intensiver, ähnlich wie das Maximum im Kleinwinkelbereich, und geben schließlich das bekannte Bild eines DEBYE-SCHERRER-Diagramms von einem Kristallpulver.

Im Grenzfall der amorphen Festkörper und der Flüssigkeiten ist das gesamte Präparat ein Riesen-Teilchen, die Kleinwinkelstreuung ist auf extrem kleine Winkel beschränkt, die praktisch noch innerhalb des immer etwas divergenten Primärstrahles liegen und nicht mehr zu beobachten sind. Im anschließenden Winkelbereich haben wir die Intensität Null und erst im Weitwinkelbereich steigt die Intensität an und zeigt dann den bekannten Verlauf.

## II. Die Theorie der Partikelstreuung

Wie bekannt ist, erhält man aus einer gegebenen Elektronendichteverteilung durch FOURIER-Transformation die Streuamplitude  $F(h)$  des Systems, die sich einmal als FOURIER-Summe darstellen läßt (wenn die Verteilung diskreter Massenpunkte an den Orten  $x_j$  mit den Streuamplituden  $f_j$  gegeben ist), oder aber bei kontinuierlicher Dichteverteilung  $\varrho(x)$  als FOURIER-Integral. Durch Multiplikation mit der konjugiert komplexen Größe  $F^*(h)$  bekommt man daraus die

Intensitätsverteilung  $I(h)$ . Es gelten also die Gleichungen

$$J(h) = F(h) F^*(h) = \sum_j \sum_k f_j f_k e^{-2\pi i(x_j - x_k)h}$$

$$\text{bzw.} \quad \iint_V \varrho(x_1) \varrho(x_2) e^{-2\pi i(x_1 - x_2)h} dv_{x_1} dv_{x_2}.$$

Das Doppelintegral läßt sich noch etwas umformen:

$$\iint_V \varrho(y) \varrho(y - x) e^{-2\pi i x h} dv_y dv_x.$$

Daraus erhält man schließlich unter Einführung des sogenannten Faltungsquadrates der Dichteverteilung

$$\varrho^2(x) = \int_V \varrho(y) \varrho(y - x) dv_y \equiv Q(x)$$

die Intensitätsformel

$$J(h) = \int_V Q(x) e^{-2\pi i x h} dv_x.$$

Der Begriff des Faltungsquadrates ist erstmals von HOSEMANN und BAGCHI [2] bei der Behandlung von Strukturanalysen eingeführt worden. Später hat ihn HOSEMANN [3] auch zur Deutung von Kleinwinkelanalysen benutzt. In Abb. 2 wird die Entstehung des Faltungsquadrates einer Kugel vom Radius  $R$  gezeigt, die in ihrem Innern die konstante Elektronendichte  $\varrho_0$  besitzen möge. Will man für einen bestimmten Vektor  $x$  das Faltungsquadrat berechnen, so muß man nach Gl. (1) zunächst die Dichteverteilung  $\varrho(y)$  zeichnen (in Abb. 2 die ausgezogene Kugel). Dann zeichnet man die gleiche Dichteverteilung, aber um den Vektor  $x$  verschoben, darüber (die gestrichelte Kugel) und multipliziert beide Dichteverteilungen miteinander. Das ergibt in dem schraffierten Gebiet den Faktor  $\varrho_0^2$  außerhalb den Wert Null. Bei der anschließenden Integration über den Raum kommt als zweiter Faktor noch das Volumen des schraffierten Gebietes hinzu. Dies läßt sich aber leicht berechnen, da das schraffierte Gebiet aus zwei Kugelsegmenten besteht. Insgesamt erhält man so

$$Q(x) = \varrho_0^2 \frac{4\pi R^3}{3} \left[ 1 - \frac{3}{4} \frac{x}{R} + \frac{1}{16} \frac{x^3}{R^3} \right] \text{ für } 0 < x < 2R$$

Bei der Anwendung der Theorie sind zwei Größen von Wichtigkeit. Einmal ist es der Wert des Faltungsquadrates für  $x = 0$ :

$$Q(0) = \varrho_0^2 V \quad \text{oder allgemeiner} \quad = \bar{\varrho}^2 V, \quad (3)$$

wobei  $\bar{\varrho}^2$  der Mittelwert des Quadrates der Elektronendichteverteilung im Volumen  $V$  ist. Zum anderen ist es das Volumenintegral des Faltungsquadrates

$$\int Q(x) dv_x = \varrho_0^2 V^2 \quad \text{oder allgemeiner} \quad = \bar{\varrho}^2 V^2, \quad (4)$$

wobei  $\bar{\varrho}^2$  das Quadrat des Mittelwertes der Elektronendichteverteilung bedeutet.

In Abb. 3 wird die Entstehung des Faltungsquadrates für ein verdünntes System von  $N$  Teilchen (Elektronendichte  $\varrho_0$ , Volumen  $v$ ) gezeigt, die in einem Gesamtvolumen  $V$  mit der Volumenkonzentration  $w$  verteilt sein mögen. Wir erhalten dann das in Abb. 4b dargestellte Faltungsquadrat der Dichteverteilung. Bei kleinen Abständen  $x$  haben wir im wesentlichen die  $N$  Faltungen  $q(x)$  jedes der  $N$  Teilchen mit sich selbst, wobei wegen der regellosen Orientierung ein richtungsunabhängiger Mittelwert  $N \bar{q}(x)$  entsteht. Für große  $x$ -Werte sind dagegen nur die Faltungen zwischen verschiedenen Teilchen im Spiel, und bei regelloser Verteilung liefert die  $Q$ -Funktion dann einen Wert, der der gleiche ist, als wenn im Gesamtvolumen eine kon-

ante Dichte  $\varrho_V = \bar{\varrho} = w \varrho_0$  herrschen würde. Man nimmt so zu einer Aufteilung der  $Q$ -Funktion (s. Abb. 4) in

1. einen Anteil  $Q_V(x)$

$$Q_V(x) = \varrho_V^2 V = w^2 \varrho_0^2 V \quad \text{für } x \ll 2 R_V$$

2  $R_V =$  Durchmesser des

Gesamtvolumens  $V$ .

Seine FOURIER-Transformation liefert die Volumenstreuung  $I_V$ . Sie stellt die Kleinwinkelstreuung des Gesamtvolumens  $V$  (Elektronendichte  $\varrho_V = w \varrho_0$ ) dar. Wir hatten sie eingangs nicht erwähnt, weil sie bei Röntgenuntersuchungen mit normalen Präparaten ( $R_V \approx 1$  mm) bei unmeßbar kleinen Winkeln liegt, also nicht beobachtet werden kann<sup>1</sup>.

2. einen Anteil  $Q_T(x)$ .

Seine FOURIER-Transformation liefert die Teilchenstreuung  $I_T$ . Der Verlauf von  $Q_T$  wird durch zwei Dinge beeinflusst:

a) Durch die  $N$  Faltungsquadrate  $\bar{q}(x)$  jedes der Teilchen mit sich selbst.

b) Durch die Faltungsquadrate jedes der Teilchen mit seinen näheren Nachbarn. Hier spielt die Anordnung, d. h. die Abstandsstatistik der Teilchen eine wesentliche Rolle.

In hinreichend verdünnten Systemen<sup>2</sup> gilt mit guter Näherung die Beziehung

$$Q_T(x) = (1 - w) N \bar{q}(x) = w (1 - w) \varrho_0^2 V H(x) \quad (5)$$

wo  $H(x)$  die dem Teilchen zugehörige Wahrscheinlichkeitsfunktion<sup>3</sup> ist (für die immer  $H(0) = 1$  gilt).

3. einen Anteil  $Q_A(x)$ .

Es entsteht dadurch, daß die Elektronendichte  $\varrho_0$  in einem Teilchen in Wirklichkeit keine Konstante sondern nur einen Mittelwert darstellt. Es kommt hier also der atomare Aufbau des Teilchens zum Vorschein. Die FOURIER-Transformation von  $Q_A$  liefert die Weitwinkelstreuung  $I_A$ . Eine Trennung zwischen  $Q_T$  und  $Q_A$  und damit zwischen Kleinwinkel- und Weitwinkelstreuung ist nur dann möglich, wenn der Teilchendurchmesser wesentlich größer ist als der Atomdurchmesser<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Bei lichtoptischen Analogieversuchen jedoch, wie sie beispielsweise HOSEMANN und Mitarbeiter [4] durchführten, kann man den Einfluß der Abstandsstatistik auf die Beugungserscheinungen zu untersuchen, trifft dies nicht mehr zu. Die Volumenstreuung macht hier die Beobachtung von  $I_T$  bei kleinen Winkeln unmöglich.

<sup>2</sup> Über die Grenze zwischen verdünnten und dichten Systemen wird in Abschnitt IV berichtet.

<sup>3</sup> Der Zusammenhang zwischen den Größen  $N \bar{q}(x)$  und  $H(x)$  ist gegeben durch

$$N \bar{q}(x) = N \bar{q}(0) H(x) = N v \varrho_0^2 H(x) = w V \varrho_0^2 H(x)$$

$H(x)$  ist dann die über das Teilchenvolumen  $v$  und über alle Richtungen gemittelte Wahrscheinlichkeit, in einem Abstand  $x$  von einem mit Teilchenmasse belegten Volumenelement  $dv_1$  wiederum ein mit Masse des gleichen Teilchens belegtes Volumenelement  $dv_2$  zu finden. In der Literatur wird vielfach mit diesen Wahrscheinlichkeiten statt mit dem Faltungsquadrat gerechnet.

<sup>4</sup> Diese Bedingung ist nicht so scharf wie die für das Verhältnis von  $R_T$  zu  $R_A$ . Ein Verhältnis  $R_T:R_A = 10$  ist schon ausreichend, um eine gute Trennung zwischen  $I_T$  und  $I_A$  herbeizuführen. Hingegen benötigt man Verhältnisse  $R_T:R_A \approx 10^3$ , um die Störung der Volumenstreuung zu beseitigen.

Sind die zu untersuchenden Teilchen (die nun eine Elektronendichte  $\varrho_1$  besitzen mögen) in einem Lösungsmittel der Elektronendichte  $\varrho_2$  eingebettet, so ändern sich unsere Gleichungen in der Weise, daß  $\varrho_0$  dann die Bedeutung  $\varrho_0 = \varrho_1 - \varrho_2$  hat. Außerdem

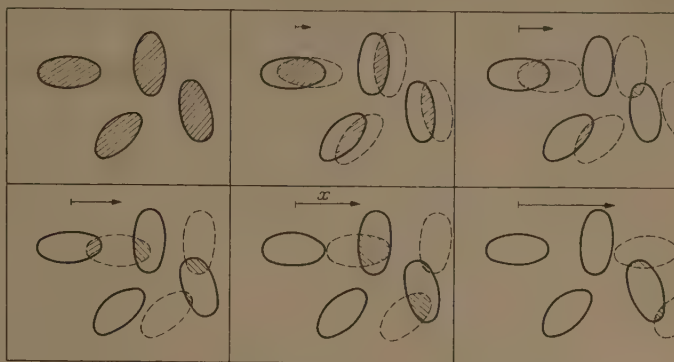


Abb. 3. Das Faltungsquadrat eines Systems vieler Teilchen für verschiedene Abstände  $x$ . Es sind nur die Faltungen der 4 Teilchen untereinander dargestellt. Die in einem ausgedehnten Präparat bei größeren Abständen  $x$  von links neu hinzukommenden Beiträge zu  $q(y-x)$  sind nicht gezeichnet.

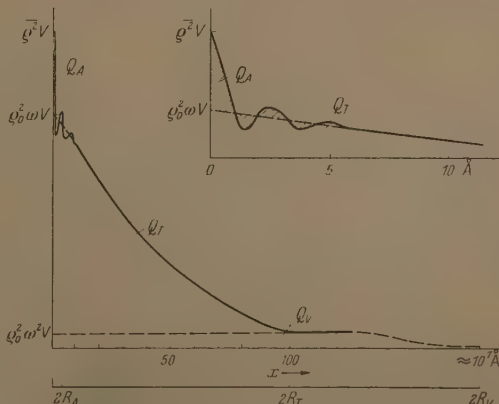
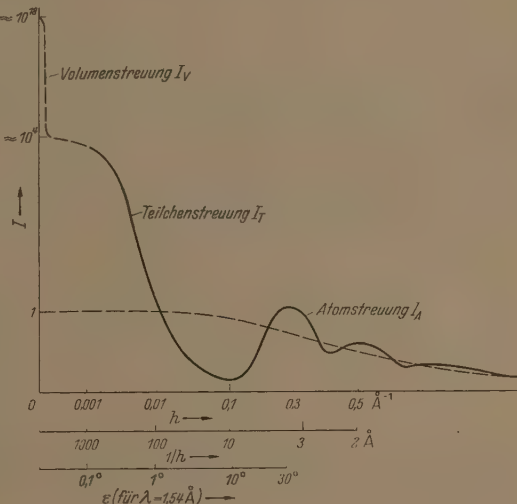


Abb. 4. Der Zusammenhang zwischen Faltungsquadrat und Streuung an Beispiel eines verdünnten Systems von Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von  $2 R = 100$  Å. a) Schematischer Verlauf der Streuung. Abszissen und Ordinatenmaßstab sind stark verzerrt; b) Verlauf des Faltungsquadrates.



erhöht sich noch der Betrag von  $Q_V$  (und damit die Volumenstreuung) um einen bestimmten Wert, der jedoch nicht von praktischem Interesse ist.

### III. Die Bestimmung von Teilchengröße und Form in monodispersen verdünnten Systemen

In verdünnten Systemen<sup>1</sup> ist wegen der Regellosigkeit der Anordnung und Orientierung der Teilchen sowohl die  $Q$ -Funktion als auch die Intensitätsverteilung (auf den Index  $T$  verzichten wir hinfort) der Kleinwinkelstreuung richtungsunabhängig. Die FOURIER-Transformation

$$I(h) = \int Q(y) e^{-2\pi i h x} dv_x$$

und ihre Umkehrung gehen dann über in

$$\left. \begin{aligned} I(h) &= \int_0^\infty Q(x) \frac{\sin 2\pi h x}{2\pi h x} 4\pi x^2 dx \\ Q(x) &= \int_0^\infty I(h) \frac{\sin 2\pi h x}{2\pi h x} 4\pi h^2 dh \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

oder in anderer Schreibweise

$$\left. \begin{aligned} h I(h) &= 2 \int_0^\infty x Q(x) \sin 2\pi h x dx \\ x Q(x) &= 2 \int_0^\infty h I(h) \sin 2\pi h x dh \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Setzen wir in der ersten Gl. (6)  $h = 0$  und in der zweiten  $x = 0$ , so erhalten wir zwei fundamentale Beziehungen, nämlich

1. Die zum Winkel Null extrapolierte Intensität der Kleinwinkelstreuung (s. Gl. (5))

$$\begin{aligned} I(0) &= \int Q(x) 4\pi x^2 dx = w(1-w) \varrho_0^2 V \int H(x) \\ &\times 4\pi x^2 dx = w(1-w) \varrho_0^2 V v, \end{aligned} \quad (8)$$

wobei  $v$  wiederum das Teilchenvolumen darstellt.

2. Die Integralintensität der Kleinwinkelstreuung

$$\begin{aligned} 4\pi \int h^2 I(h) dh &= Q(0) \\ &= w(1-w) \varrho_0^2 V. \end{aligned} \quad (9)$$

Gl. (9) gilt auch noch bei dichten Systemen, sie wird daher von POROD [5] als Invariante bezeichnet. Aus den beiden Beziehungen kann sofort das Volumen  $v$  eines Teilchens berechnet werden:

$$v = \frac{I(0)}{4\pi \int h^2 I(h) dh}. \quad (10)$$

Diese Beziehung ist in der letzten Zeit vor allem von KRATKY und Mitarbeitern [6], [7] bei der Auswertung von Kleinwinkelanalysen benutzt worden. Ist von dem Präparat die Gesamtmasse der Teilchen  $G$ , die Massendichte  $d$  sowie die Elektronendichtedifferenz  $\varrho_0$  bekannt, so kann durch Absolutmessung der Streuintensität und Extrapolation zum Winkel Null das Teilchenvolumen ebenfalls bestimmt werden. Es ist

$$I(0) = (1-w) \varrho_0^2 \frac{G}{d} v. \quad (11)$$

Die Berechnung nach (10) ist jedoch die einfachere und sichere Methode. Bei der praktischen Anwendung benötigt man noch ein Extrapolationsverfahren, um  $I(0)$  zu bestimmen.

<sup>1</sup> Siehe Fußnote 2 auf Seite 45, Spalte 1.

### 3. Die GUINIERSche Näherung [8]

Sie gibt eine Aussage über den Verlauf der Streukurve bei kleinen Winkeln. Entwickelt man nämlich den Ausdruck  $\frac{\sin 2\pi h x}{2\pi h x}$  in eine Potenzreihe und bricht mit dem zweiten Gliede ab, so erhält man nach einiger Rechnung die Beziehung

$$\begin{aligned} I(h) &= w(1-w) \varrho_0^2 V v \left[ 1 - \frac{1}{3} R_s^2 (2\pi h)^2 + \dots \right] \\ &= w(1-w) \varrho_0^2 V v e^{-\frac{1}{3} R_s^2 (2\pi h)^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Dabei berücksichtigt die Schreibweise in einer  $e$ -Funktion in gewisser Weise auch noch die Glieder mit höheren Potenzen von  $h$ , da erfahrungsgemäß die Streukurven bei kleinen Winkeln den Verlauf einer Glockenkurve zeigen. Die in der Gleichung auftretende Größe  $R_s$  ist dabei der „Trägheitsradius der Elektronendichteverteilung“ eines Teilchens bezüglich seiner Elektronenmassenschwerpunktes. Er wird von KRATKY mit „Streumassenradius“ bezeichnet, seine Definition ist

$$R_s^2 = \frac{\int r^2 \varrho(r) dv_r}{\int \varrho(r) dv_r}$$

oder bei konstanter Elektronendichte

$$R_s^2 = \frac{\int r^2 dv_r}{v};$$

$r$  ist dabei der Abstand vom Schwerpunkt des Teilchens, über dessen Volumen integriert wird.

Trägt man nach GUINIER [8] in einem Diagramm den Logarithmus der Intensität über  $h^2$  auf, so ergibt sich bei kleinen Winkeln (d. h. im Gültigkeitsbereich der Näherung) eine Gerade, deren Extrapolation auf  $h^2 = 0$  die gesuchte Größe  $I(0)$  ergibt. Zugleich findet man aber aus der Steigung der Kurve den Streumassenradius  $R_s$  und hat damit eine Möglichkeit, gewisse Aussagen über die Abweichung der Teilchenform von der Kugelgestalt zu machen. Man berechnet dazu aus dem nach (10) oder (11) erhaltenen Teilchenvolumen  $v$  unter Annahme einer Kugelgestalt einen Radius  $R^{(K)}$ , daraus den für eine Kugel leicht zu bestimmenden Streumassenradius  $R_s^{(K)} = \sqrt{\frac{3}{5}} R^{(K)}$  und vergleicht ihn mit dem experimentell gefundenen  $R_s$ . So erhält man einen Formfaktor

$$\varphi = \frac{R_s}{R^{(K)}}$$

der ein Maß für die Abweichung des Teilchens von der Kugelgestalt ist. Für ein Rotationsellipsoid mit den Halbachsen  $R$ ,  $R$  und  $\gamma R$  besteht beispielsweise folgender Zusammenhang zwischen dem Achsenverhältnis  $\gamma$  und dem Formfaktor  $\varphi$ <sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \varphi &= 0,05 \ 0,10 \ 0,50 \ 1,00 \ 2,00 \ 10,00 \ 20,00 \\ \varphi &= 2,22 \ 1,76 \ 1,09 \ 1,00 \ 1,12 \ 2,70 \ 4,26 \end{aligned}$$

Die Reichweite der GUINIERSchen Näherung wird in Abb. 5 gezeigt, wo neben der GUINIERSchen Geraden die exakte Streukurve einer Kugel dargestellt ist. Man sieht, daß beide Kurven bis zu einem Winkel  $h_{max} R = 0,2$  gut übereinstimmen. Will man die Extrapolation der Streukurve nach der GUINIERSchen Geraden vornehmen, so muß man von der Kleinwin-

<sup>1</sup> Die Beziehung lautet:  $\frac{1}{\varphi} = \sqrt{\frac{3}{2+\gamma^2}} \sqrt{\gamma}$ .

alkammer verlangen, daß sie bis zu einem Winkel von ungefähr  $h_{\min} R = 0,1$  eine einwandfreie Streukurve liefert. Das Auflösungsvermögen der Kammer muß also betragen

$$A = \frac{1}{h_{\min}} \approx 10 R.$$

Eine Kammer, die beispielsweise ein Auflösungsvermögen von 1000 Å besitzt (bei Verwendung von Kupferstrahlung entspricht dem ein Beugungswinkel  $\varepsilon \approx 0,1^\circ$ ), kann nur Teilchendurchmesser von maximal 200 Å mit einiger Genauigkeit bestimmen<sup>2</sup>. Bei größeren Durchmessern erhält man je nach der Krümmung der experimentellen Kurve in der GUINIERschen Auftragung zu große oder zu kleine Werte für  $I(0)$  und  $R_s$ .

#### 4. Der Intensitätsverlauf bei großen Winkeln

Der Verlauf der Kleinwinkelstreuung zu großen Winkeln hin hängt von der Steigung der  $Q$ -Funktion bei kleinen Winkeln ab. Hier hat POROD [5] gezeigt, daß für kleine  $x$  die  $Q$ -Funktion in eine Reihe entwickelt werden kann, wobei das Verhältnis von Teilchenoberfläche  $\sigma$  und Volumen  $v$  (bzw. Gesamtoberfläche  $O$  aller Teilchen und Gesamtvolumen  $V$ ) als Faktor auftritt:

$$\begin{aligned} Q(x) &= Q_T(x) + Q_V(x) \\ &= w \varrho_0^2 V \left[ 1 - \frac{\sigma}{4v} x + \dots \right]. \end{aligned}$$

Hier haben wir die Indizierung wieder eingeführt. Das für die Kleinwinkelstreuung wichtige  $Q_T$  ist dann

$$\begin{aligned} Q_T(x) &= w \varrho_0^2 V \left[ 1 - \frac{\sigma}{4v} x + \dots \right] \\ &= w^2 \varrho_0^2 V. \end{aligned} \quad (13)$$

Diese Beziehung gilt auch für dichte Systeme. Das Verhältnis  $\sigma/v$  und damit die Steigung der  $Q_T$ -Funktion bei kleinen  $x$ -Werten ist unabhängig von der Konzentration  $w$ , wenn man sich immer auf gleiche Teilchenzahlen bezieht (d. h.  $w V = \text{const}$  hält). Eine Änderung tritt erst dann ein, wenn durch Agglomeration der Teilchen die Oberfläche verringert wird. Vergleicht man Gl. (5) mit Gl. (13), so stellt man keine Übereinstimmung fest. Der in (5) vorgezogene Faktor  $(1-w)$  läßt sich in (13) nicht mehr vorziehen. Gl. (5) ist daher nur eine Näherung für hinreichend verdünnte Systeme.

Durch FOURIER-Transformation von (13) erhält man die Intensitätsverteilung

$$\begin{aligned} I(h) &= w \varrho_0^2 V \frac{\sigma}{v} \frac{1}{8\pi^2 h^4} + \beta \frac{1}{h^6} \dots \\ &= \varrho_0^2 V \frac{\sigma}{V} \frac{1}{8\pi^2 h^4}. \end{aligned} \quad (14)$$

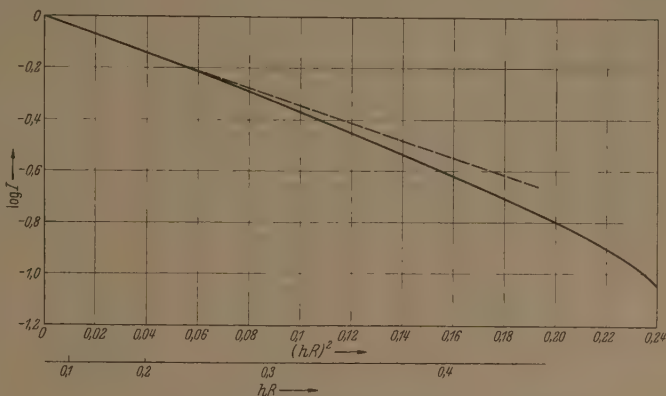


Abb. 5. Vergleich der Streuung einer Kugel vom Radius  $R$  mit der zugehörigen GUINIERschen Näherung.

Bei genügend großem  $h$  ist also nur das erste Glied von Bedeutung, d. h. die Intensität nimmt mit der 4. Potenz von  $h$  ab. Bei konstanter Teilchenzahl ( $w V = \text{const}$ ) ist die Intensität der Kleinwinkelstreuung in ihrem Auslauf konzentrationsunabhängig, ähnlich wie im Weitwinkelgebiet zu großen Winkeln hin die Intensität nur von der Gesamtzahl der Atome und nicht von ihrer Anordnung abhängt (vgl. Abb. 1). Eine Aus-

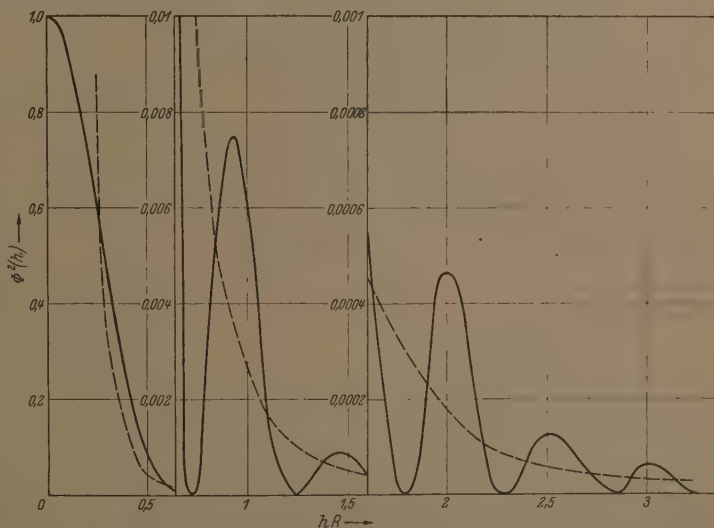


Abb. 6. Vergleich der exakten Streuung einer Kugel vom Radius  $R$  mit der zugehörigen Asymptote für große Winkel. Nach GUINIER und FOURNET [15].

nahme bilden allerdings die Kristalle (raumgittermäßige Anordnung von Atomen oder auch von Teilchen), auf die wir später zurückkommen.

Abb. 6 zeigt die Streuung einer Kugel vom Radius  $R$  und

<sup>2</sup> Bei größeren Teilchendurchmessern kann man so vorgehen, daß man die Steigung der experimentellen Kurve in der GUINIERschen Auftragung als Funktion von  $h^2$  aufträgt und diese zum Winkel Null extrapoliert. Man erhält dann einen genaueren Wert für  $R_s$ .



dem Volumen  $V^1$

$$I(h) = \varrho_0^2 V^2 \left[ \frac{3(\sin u - u \cos u)}{u^3} \right]^2 = \varrho_0^2 V^2 \Phi^2(u) \quad (15)$$

$$u = 2\pi hR$$

zusammen mit der Asymptote Gl. (14)

$$I(h) = \varrho_0^2 \frac{4\pi R^2}{8\pi^3 h^4}$$

$$= \varrho_0^2 V^2 \frac{2}{9u^4}.$$

Die wirkliche Streuung oszilliert, wie man sieht, mit abnehmender Amplitude um die Asymptote, so daß diese den richtigen Mittelwert darstellt.

In den meisten Fällen wird man bei kugelförmigen Partikeln die Nebenmaxima der Streuung nicht beobachten können, da die Teilchen normalerweise keine einheitlichen Durchmesser besitzen, doch existieren

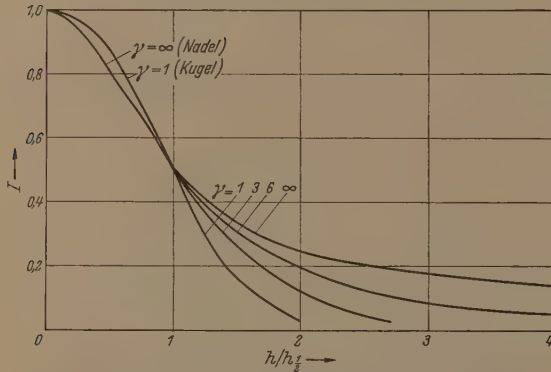


Abb. 7. Streufunktionen von gestreckten Ellipsoiden mit einem Achsenverhältnis 1:1:γ. Nach POROD [16].

auch Ausnahmen [9], [10]. Eine besondere Ausnahme machen hier Suspensionen von LATEX, die einen Durchmesser von etwa 3000 Å haben und im Elektronenmikroskop als gut sichtbare Kugeln erscheinen. Bei der röntgenographischen Kleinwinkelstreuung haben YUDOWITZ [11] sowie DANIELSON, SHENFIL und DuMOND [12] die Nebenmaxima bis zur 17. Ordnung erhalten und konnten durch Vermessung der Lage dieser Maxima den Durchmesser der Partikel bis auf 1% genau bestimmen. So hat man in diesen LATEX-Präparaten ein gutes Eichnormal für Elektronenmikroskope.

##### 5. Der Einfluß der Teilchenform auf den Intensitätsverlauf

Treten größere Abweichungen der Teilchenform von der Kugelgestalt auf, so erhalten wir in der Streukurve ein großes Zwischengebiet, wo weder die GUINIERsche Näherung noch die  $1/h^4$ -Asymptote den Kurvenverlauf bestimmt. Es sind eine ganze Reihe von Streukurven der verschiedensten Teilchenformen berechnet worden, wie beispielsweise die Streuung von

<sup>1</sup> Die Berechnung der Streufunktion erfolgt am besten über die Amplitude

$$F(h) = \int_0^R \varrho(x) \frac{\sin 2\pi h x}{2\pi h x} 4\pi x^2 dx$$

$$= \varrho_0 \frac{2}{h} \int_0^R x \sin 2\pi h x dx = \varrho_0 V^3 \frac{(\sin u - u \cos u)}{u^3}$$

Kugelketten [13], von Ellipsoiden [8], Zylinder m kreisförmigem Querschnitt [14] u. a. Wir wollen hier nur einige Näherungsformen angeben [15], die in einem mittleren Winkelbereich (also nicht für sehr kleine und sehr große Winkel) gelten, wobei die Grenzen dieses Bereichs noch von der absoluten Größe der Partikel abhängen. Der Vollständigkeit halber ist auch noch die GUINIERsche Näherung angegeben (gültig für kleine Winkel).

GUINIERsche Näherung:

$$I(h) = w(1-w) \varrho_0^2 V v e^{-\frac{1}{3} R_g^2 (2\pi h)^2}$$

Zylinder, Länge 2H:

$$I(h) = w(1-w) \varrho_0^2 V v \frac{1}{4Hh} e^{-\frac{1}{2} R_g^2 (2\pi h)^2} \quad (16)$$

Kreisscheibe, Durchmesser 2R:

$$I(h) = w(1-w) \varrho_0^2 V v \frac{1}{2\pi^2 R^2 h^2} e^{-H_e^2 (2\pi h)^2}.$$

Dabei bedeuten  $R_g$  und  $H_e$  für den Zylinderquerschnitt und für die Scheibendicke sinngemäß das gleiche wie  $R_s$  für das voluminöse Teilchen. Insbesondere gelten für eine Kugel vom Radius R, für einen kreisförmigen Querschnitt vom Radius R und für eine Scheibendicke 2H die Beziehungen:

$$\frac{1}{3} R_g^2 = \frac{1}{5} R^2,$$

$$\frac{1}{2} R_g^2 = \frac{1}{4} R^2,$$

$$H_e^2 = \frac{1}{3} H^2.$$

Wie KRATKY und Mitarbeiter gezeigt haben, kann man  $R_g$  bzw.  $H_e$  direkt ermitteln, indem man die Funktion  $\log(h I(h))$  bzw.  $\log(h^3 I(h))$  als Funktion von  $h^2$  aufträgt. Man erhält dann ähnlich wie bei der GUINIERschen Näherung in einem mittleren Winkelbereich eine Gerade, aus deren Steigung die gesuchten Größen berechnet werden können. Durch geschickte Kombination dieser Verfahren können in manchen Fällen so die drei verschiedenen Ausdehnungen von Teilchen in Richtungen senkrecht zueinander ermittelt werden, was wir gleich an einem Beispiel zeigen wollen.

Aus der so erhaltenen Form und Größe der Teilchen kann man dann wiederum theoretisch die zu erwartende Streuung berechnen und sie mit der experimentellen vergleichen, um sich zu vergewissern, ob die erhaltenen Werte stimmen. Vor allem von POROD [16] sind für die nicht ganz einfache Berechnung allgemeine Ansätze gegeben worden, an Hand derer die Streuung von Ellipsoiden, Zylindern, Prismen, Stäben usw. berechnet worden ist. Zum Vergleich mit den experimentellen Kurven benutzt man am besten ein  $\log(I) \cdot \log(h)$ -Diagramm, wodurch lineare Unterschiede im Maßstab durch einfache Parallelverschiebung der Kurven eliminiert werden können. Eine andere Möglichkeit ist die, daß man alle Kurven auf  $I(0) = 1$  sowie auf ihre Halbwertsbreite  $h_{1/2} = 1$  normiert, wie es beispielsweise in Abb. 7 für die Streukurven von Rotationsellipsoiden geschehen ist.

Interessant ist das Streuverhalten von verknäuelten Fadenmolekülen, die in einem mittleren Winkelbereich wie eine dünne Scheibe streuen ( $I \sim 1/h^2$ ), zu größeren Winkeln hin jedoch wie ein dünner Zylinder ( $I \sim 1/h$ ). Aus der Grenze zwischen diesen Bereichen kann man den Verknäuelungsgrad berechnen [17].

### Die praktische Auswertung eines Streudiagramms

Wir wählen als Beispiel die Bestimmung von Form und Größe von  $\gamma$ -Globulin, wie sie vor kurzem von KATKY, POROD, SEKORA und PALETTA [6] durchgeführt worden ist. Abb. 8 zeigt die Streukurve nach Abzug der Untergrundstreuung des reinen Lösungsmittels. Trägt man sie nach GUINIER auf (Abb. 9), so erhält man durch Extrapolation der Endtangente  $I(0) = 0,324$  in willkürlichen Einheiten. Weiterhin kommt man durch Integration

$$Q(0) = 4 \pi \int h^2 I(h) dh = 0,1635 \cdot 10^{-5} \text{ Å}^{-3}.$$

Nach Gl. (10) findet man für das Volumen  $v = I(0)/Q(0) = 1,98 \cdot 10^5 \text{ Å}^3$ . Unter Annahme einer Kugelgestalt findet man einen Streumassenradius  $R_s^{(K)} = 72 \text{ Å}$ . Aus der GUINIER-Auftragung ergibt sich der experimentelle Streumassenradius zu  $R_s = 70 \text{ Å}$ , der wesentlich größer ist als  $R_s^{(K)}$ . Die Gestalt des Teilchens weicht demnach erheblich von der Kugelgestalt ab, der Formfaktor  $\varphi$  errechnet sich zu  $\varphi = 70/72 = 0,97$ .

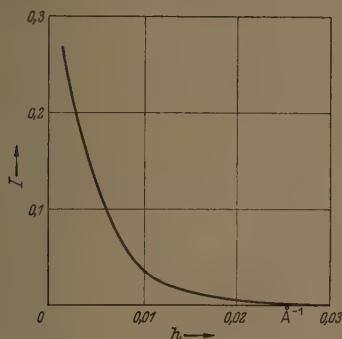


Abb. 8. Streukurve von  $\gamma$ -Globulin. Nach KATKY, POROD, SEKORA und PALETTA [6].

Die starke Abweichung der Streukurve von der GUINIERschen Geraden (Abb. 9) deutet auf einen langgestreckten Zylinder als Teilchenform. Nach Gl. (16) erhält man durch Multiplikation der Streukurve mit  $h$  und anschließender GUINIER-Auftragung in einem mittleren Winkelbereich eine Gerade (Abb. 10), die den Wert  $R_q = 15 \text{ Å}$  liefert. Andererseits ergibt die im Winkel  $h^2 = 0$  extrapolierte Kurve einen Wert  $I(h)_0 = 70,3 \cdot 10^{-5} \text{ Å}^{-1}$ , der nach Gl. (16) der Größe  $(1-w) \varrho_0^2 V \frac{v}{4H}$  entspricht. Dividiert man durch  $Q(0) = w(1-w) \varrho_0^2 V$ , so erhält man (Volumen = Querschnitt  $q$  mal Länge  $2H$  des Zylinders)

$$\frac{[h I(h)]_0}{Q(0)} = \frac{v}{4H} = \frac{q}{2} = 431,5 \text{ Å}^2.$$

Der Zylinderquerschnitt beträgt also  $q = 863 \text{ Å}^2$ . Für die Länge des Zylinders findet man  $2H = v/q = 230 \text{ Å}$ .

Aus dem Querschnitt  $q$  errechnet man unter Annahme einer Kreisform einen Streumassenradius  $R_q = 11,7 \text{ Å}$ , und zusammen mit dem experimentellen  $R_q$  einen Formfaktor  $\varphi_q = 1,28$ , der auf eine Abweichung von der Kreisform schließen läßt. Für einen elliptischen Querschnitt mit den Halbachsen  $a$  und  $b$  gelten die Beziehungen  $q = \pi a b$  und  $R^2 = (a^2 + b^2)/4$ , aus denen sich  $a$  und  $b$  errechnen lassen. Man findet  $a = 28,4 \text{ Å}$  und  $b = 9,7 \text{ Å}$ . Das Endergebnis lautet also:

Das  $\gamma$ -Globulin besteht aus zylindrischen Stäbchen von der Länge  $230 \text{ Å}$ , sie haben einen elliptischen Querschnitt mit einem Achsenverhältnis  $3:1$ . Die Durchmesser betragen  $56,8$  und  $19,4 \text{ Å}$ .

Kontrollrechnung: Die Länge  $2H$  läßt sich auch aus den Streumassenradien  $R_s$  und  $R_q$  berechnen, denn es gilt die Beziehung  $R_s^2 = R_q^2 + 1/3 H^2$ . Man erhält  $2H = 237 \text{ Å}$  in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert. Ein Vergleich der experimentellen Kurve mit theoretisch berechneten zeigt, daß nur bei dem angegebenen Verhältnis  $a:b = 3:1$  bzw.  $H:a = 4:1$  eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment vorhanden ist.

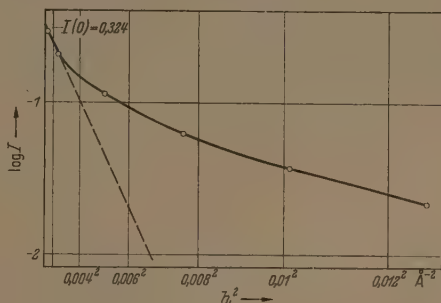


Abb. 9. Streukurve von Abb. 8 in GUINIER-Auftragung [6].

## IV. Die Streuung von polydispersen und dichten Systemen

### 1. Polydisperse Systeme

Sowie wir das Gebiet der monodispersen verdünnten Systeme verlassen, beginnt die Auswertung von Diagrammen auf erhebliche Schwierigkeiten zu stoßen, weil zu viele Parameter in die Rechnung eingehen, die unbekannt sind. Bei polydispersen verdünnten Systemen kann man beispielsweise unter Annahme einer bestimmten Teilchenform und einer bestimmten Ver-

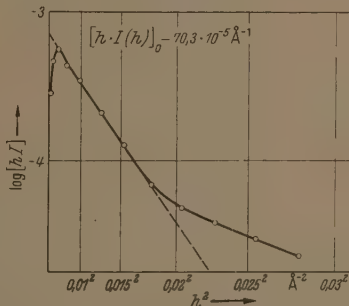


Abb. 10. Funktion  $h I(h)$  von  $\gamma$ -Globulin in GUINIER-Auftragung [6].

teilungsfunktion der Teilchengröße Streudiagramme berechnen und mit dem Experiment vergleichen. Man kann dann die mittlere Partikelgröße sowie die Schwankungsbreite dieser Größe angeben, wie es SHULL und ROESS [18] getan haben. Vielfach wird auch angenommen, daß jedes Partikel eine Streufunktion hat, die mit der GUINIERschen Näherung übereinstimmt. Hiermit erhält HOSEMAN [19] eine einfache Methode, um aus der Streukurve die Parameter der Verteilungsfunktion zu erhalten. Er trägt die Funktion  $h^2 I(h)$  über  $h$  auf, die an der Stelle  $h_m$  ein Maximum enthält.



Aus der Lage dieses Maximums sowie einer weiteren Größe, die den Verlauf der Kurve für Werte  $h > h_m$  charakterisiert, können dann wieder die zwei Parameter (mittlere Partikelgröße und Schwankungsbreite) berechnet werden.

In Fällen, wo sich die Polydispersität nur auf zwei verschiedenartige Teilchenarten beschränkt, deren Volumina beträchtlich voneinander abweichen, kann man die Streukurve zwangslos in die beiden Anteile zerlegen und so getrennt Teilchengröße und Form sowie das Mengenverhältnis beider Arten bestimmen [7].

Die Bestimmung eines mittleren Volumens  $v$  nach (10) oder (11) ist nicht möglich, da die Proportionalität von  $I(0)$  mit  $w \bar{v}$  bei polydispersen Systemen übergeht in  $N \bar{v}^2 = w \bar{v}^2/\bar{v}$ . Man würde also ein Volumen  $\bar{v}' = \bar{v}^2/\bar{v}$  bestimmen, welches alles andere als ein Mittelwert ist. Hingegen läßt sich aus Gl. (14) in Verbindung mit (9) aus dem Streuverlauf bei großen Winkeln die spezifische Oberfläche  $O/V$  bestimmen. Man erhält

$$\frac{O}{V} = 8\pi^2 w (1 - w) \lim_{Q(o)} \frac{[h^4 \cdot I(h)]}{Q(o)}. \quad (17)$$

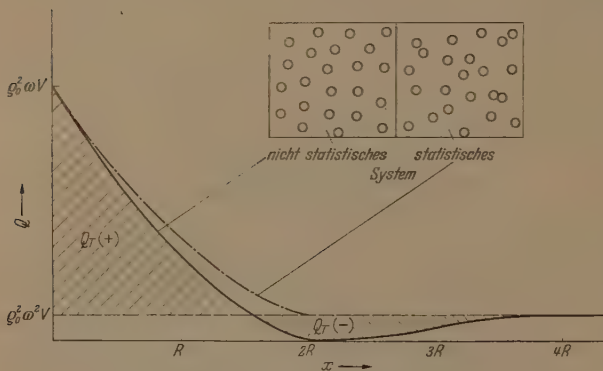


Abb. 11. Das Faltungsquadrat eines verdünnten Systems von Teilchen, die nicht statistisch verteilt sind.  
— — — — — desgl. für ein statistisches System.

## 2. Dichte Systeme

Andere Schwierigkeiten treten auf, wenn wir zu dichten Systemen übergehen. Ähnlich wie sich die Streukurve im Weitwinkelbereich ändert, wenn sich mehrere Atome zu einem Molekül zusammenlagern (Abb. 1), ist eine Änderung der Kleinwinkelstreuung zu erwarten, wenn die Packungsdichte der Partikel so groß wird, daß die Abstandsstatistik eine Rolle zu spielen beginnt. Diese Änderung wird sich vor allem zu kleinen Winkeln hin bemerkbar machen. Das Problem liegt hier ähnlich wie bei den Flüssigkeitsstrukturen, wo der Intensitätsverlauf im Weitwinkelgebiet durch die Atomstreuung  $f_A^2(h)$  sowie durch die Abstandsstatistik der Atome untereinander beeinflusst wird. Dort hat man jedoch den Vorzug, daß neben der experimentellen Streukurve  $I_A(h)$  auch noch die Atomstreuung  $f_A^2(h)$  bekannt ist. Indem man die Differenzkurve bildet, hat man bei den Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern die Möglichkeit, nach der Theorie von ZERNICKE und PRINS [20] und DEBYE und MENKE [21] die Abstandsstatistik zu bestimmen. Im Bereich der Kleinwinkelstreuung ist jedoch die entsprechende Teilchenstreuung  $f_T^2(h)$  nicht bekannt, es sei denn, daß man das System erst in einen verdünnten Zustand versetzt, wo man  $f_T^2(h)$  dann un-

mittelbar messen und nach Abschnitt III auswer kann.

Da in dichten Systemen die Gl. (9) für  $Q(o)$  wie Gl. (14) für den Intensitätsverlauf bei groß Winkeln erhalten bleibt, kann man auch hier die spezifische Oberfläche  $O/V$  nach Gl. (17) experimentell bestimmen. (Beispielsweise bei Katalysatoren,  $O/V$  eine wichtige Größe ist.) Es kommt auch vor, daß man bei bestimmten Stofftypen (feste Gele) in einem großen Winkelbereich keine  $1/h^4$ -Asymptote erhält, sondern eine solche mit  $1/h^n$ . Dann kann man aus dem Exponenten  $n$  Schlüsse ziehen über die Teilchenform, die dann eine wesentliche Abweichung von der Kugelgestalt hat [22]. Diese Messungen sind jedoch äußerst schwierig durchzuführen, da man im Intensitätsbereich  $1 : 1000$  durchfahren muß, um hinreichende Aussagen machen zu können.

## a) Der Intensitätsverlauf beim Winkel $h = 0$

Keihen wir zu unserer  $Q$ -Funktion zurück, die v nach Abb. 4 auch für ein dichtes System zerlegt werden können in

$$Q(x) = Q_T(x) + Q_V(x).$$

Wie HOSEMANN [3] gezeigt hat, gilt für die Funktion

$$\int Q(x) dv_x = \int Q_V(x) dv_x = w^2 e_0^2 V^2.$$

Danach muß für  $Q_T(x)$  gelten

$$\int Q_T(x) dv_x = J_T(0) = 0.$$

Es muß also  $Q_T$  irgendwo einen negativen Anteil besitzen. Dieser macht sich sofort bemerkbar, wenn wir ein verdünntes, aber nicht mehr statistisches System betrachten. Jedes Teilchen vom Volumen  $v$  möge in der Mitte eines Volumens  $v_1 = v/w$  sitzen, innerhalb dessen die Wahrscheinlichkeit, ein zweites Teilchen anzutreffen, sehr klein ist (Abb. 11). Die Streukurve zeigt ein Maximum und fällt zum Primärstrahl hin entsprechend Gl. (18) auf Null ab. Haben wir hingegen ein statistisches System, so ist die Wahrscheinlichkeit in einem Abstand  $x$  von einem Teilchen ein zweites anzutreffen, unabhängig von  $x$ . Dadurch wird der negative Anteil von  $Q_T$  zu unmeßbar kleinen Werten auf einen sehr großen Bereich von  $x$  verschmiert [25]. Die Intensität bedeutet dies, daß der Abfall zum Winkel Null hin erst bei unmeßbar kleinen Winkeln auftritt. Im meßbaren Winkelbereich steigt die Intensität zum Winkel Null hin an. Nimmt nun die Volumenkonzentration zu, dann kann das System nicht mehr ganz statistisch sein, der negative Anteil von  $Q_T$  macht sich bemerkbar, die Intensität bei kleinen Winkeln nimmt ab (wenn nicht gegenteilige Effekte wie Clusterbildung hinzukommen). Nach FOURNET [14] erhält man dann

$$\int Q_T(x) dv_x = I_T(0) = w e_0^2 V v \frac{N^2 - \bar{N}^2}{\bar{N}}.$$

Dieser Ausdruck ist jedoch nicht ganz befriedigend, beispielsweise in einer eingefrorenen Struktur im h-strahlten Volumen  $V$  keine Schwankungen vorkommen. Es ist dort  $\bar{N}^2 = N^2 = N^2$  und mithin  $I_T(0) = 0$ . Daß dieser Wert herauskommen muß, liegt einfach daran, daß definitionsgemäß die gesamte Intensität

den Winkel Null gleich der Volumenstreuung  $I_V$  ist, damit für  $I_T$  natürlich nichts mehr übrig bleibt. Was uns interessiert, ist daher nicht  $I_T(0)$  sondern  $\lim_{h \rightarrow 0} I_T$ , und dafür läßt sich die folgende Formel angeben<sup>1</sup>:

$$\lim_{h \rightarrow 0} I_T = w c_0^2 V v \frac{\bar{N}_a^2 - \bar{N}_a^2}{\bar{N}_a} \quad (19)$$

$$= w c_0^2 V v \sigma_a.$$

Derbei bedeutet  $\bar{N}_a^2$  das über das Gesamtvolumen  $V$  gemittelte Quadrat der Teilchenzahl in einem Volumen  $v_a$ , dessen Durchmesser dem Auflösungsvermögen  $\lambda_{\min}$  der Kammer entspricht. Für ein statistisches System hat der Quotient  $\sigma_a$  in (19) den Wert 1, bei Systemen mit Clusterbildung (in denen sich also Aufwerke von Teilchen bilden) einen Wert größer 1, im entgegengesetzten Fall (gleichmäßigere Verteilung im Raum) einen Wert kleiner 1.

Am Beispiel des Molekulgases Abb. 4 soll die Bedeutung von Gl. (19) anschaulich gemacht werden, wobei wir aber nicht die Moleküle, sondern die Atome als Teilchen betrachten wollen. Eine Kammer mit dem Auflösungsvermögen 1000 Å registriert in einem entsprechenden Volumen eine starke Clusterbildung der Atome, der Quotient  $\sigma_a$  berechnet sich zu  $\sigma_a = n$  ( $n$  = Zahl der Atome pro Molekül). Eine Kammer mit dem Auflösungsvermögen von 10 Å jedoch wird für den Quotienten einen Wert  $\sigma_a \ll 1$  finden. Da die Moleküle 100 Å Durchmesser haben, registriert die Kammer im wesentlichen die regelmäßige Anordnung der Atome im Innern der Moleküle. Nur an den Randgebieten der Moleküle verzeichnet sie eine Schwankung der Atomzahl im Volumen  $v_a$ , weshalb der Wert von  $\sigma_a$  und damit die Intensität nicht ganz auf Null absinkt. Mit dieser Kammer würde man also einen sehr kleinen Intensitätswert nach Null extrapolieren. Eine Kammer mit einem Auflösungsvermögen von 3 Å zeigt bereits wieder die Schwankung der Atomanordnung im Molekül an und würde einen Quotienten der Größenordnung 1 liefern. Das Beispiel zeigt, wie man bei ein und derselben Atomanordnung je nach dem Auflösungsvermögen die unterschiedlichsten Extrapolationswerte für  $\lim_{h \rightarrow 0} I$  bekommt. So wie unsere Kammer mit einem Auflösungsvermögen von 10 Å die Anhäufung von Atomen zu Molekülen von einem Durchmesser 100 Å nicht registriert, genau so wenig darf man von einer Kleinwinkelkammer mit einem Auflösungsvermögen von 1000 Å erwarten, daß sie Clusterbildungen von 10 000 Å Durchmesser anzeigt. Es können also nur die Schwankungen der Teilchenzahlen in Volumina mit 1000 Å Durchmesser beobachtet werden.

Wie aus Gl. (19) hervorgeht, wird der Intensitätsverlauf bei kleinen Winkeln sowohl vom unbekannten Teilchenvolumen  $v$  bestimmt als auch von dem durch die Abstandsstatistik beeinflussten Faktor  $\sigma_a$ . Beide Größen lassen sich danach nicht trennen.

b) Die Streuformel beim Übergang von verdünnten zu dichten Systemen

Von ZERNICKE und PRINS [20] sowie von DEBYE und MENKE [21] ist eine Intensitätsformel für Flüssig-

<sup>1</sup>Ähnliche Gedankengänge finden sich bei GUINIER und FOURNET [15].

keitsstruktur abgeleitet worden, die sich auch auf die Kleinwinkelstreuung von Teilchen übertragen läßt. Danach ist

$$I(h) = N \overline{F^2(h)} - \frac{N w}{v} \overline{F(h)^2} \int_0^\infty (1 - P(x)) \times \frac{\sin 2 \pi h x}{2 \pi h x} 4 \pi x^2 dx.$$

Dabei bedeutet  $\overline{F^2(h)}$  die über alle Orientierungen gemittelte Streuintensität eines Teilchens,  $F(h)$  die entsprechend gemittelte Streuamplitude.  $P(x)$  ist eine Funktion, die durch die Abstandsstatistik der Teilchenschwerpunkte bestimmt ist. Sie ist dem Faltungsquadrat der Teilchenschwerpunkte proportional und so normiert, daß für große  $x$  (für die das Faltungsquadrat gleich  $(N/V)^2 V = N w/v$  ist) den Wert 1 annimmt. Für zentrosymmetrische Partikel, auf die wir

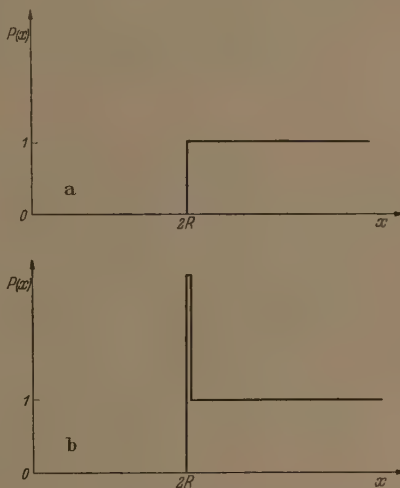


Abb. 12. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion  $P(x)$ . a) nach dem Ansatz von DEBYE; b) nach dem Ansatz von GINGRICH und WARREN.

uns hier beschränken wollen, vereinfacht sich die Formel zu

$$I(h) = N \overline{F^2(h)} \left[ 1 - \frac{w}{v} \int_0^\infty (1 - P(x)) \times \frac{\sin 2 \pi h x}{2 \pi h x} 4 \pi x^2 dx \right]$$

$$= N \overline{F^2(h)} \cdot a(h). \quad (20)$$

Vergleichen wir diese mit einer früheren Formel verdünnter Systeme, beispielsweise der GUINIERschen Näherung, Gl. (12), so besteht der Unterschied darin, daß statt des Faktors  $(1 - w)$  in (20) nun der kompliziertere Ausdruck  $a(h)$  auftritt.

DEBYE [24] machte den ersten Ansatz über den Verlauf von  $P(x)$  für den Fall kugelförmiger Partikel vom Radius  $R$  ohne kräftemäßige Wechselwirkung untereinander (Abb. 12a) und erhielt

$$I(u) = w c_0^2 V v \Phi^2(u) [1 - 8 w \Phi(2u)]. \quad (21)$$

Dabei ist  $\Phi^2(u)$  die normierte Streufunktion einer Kugel, Gl. (15). Wie man sieht, liefert diese Beziehung schon bei Dichten  $w > 0,125$  für kleine  $h$ -Werte negative Intensitäten.



Einen anderen Ansatz für  $P(x)$  machten GINGRICH und WARREN [25] (Abb. 12b), sie erhielten

$$I(u) = w \varrho_0^2 V v \Phi^2(u) \times \left[ 1 - w \left( 8 \Phi(2u) - 6,65 \frac{\sin 2u}{2u} \right) \right] \quad (22)$$

Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird durch die große Spitze von  $P(x)$  berücksichtigt. Diese Formel ergibt keine negativen Intensitäten, für die maximale Packungsdichte  $w = 0,74$  wird  $I(0) = 0$ . Mit Gl. (22) wurde quantitative Übereinstimmung mit Streukurven von Äther bis zu Konzentrationen  $w = 0,4$  festgestellt. Desgleichen benutzte sie YUDOWITCH [10] zur Deutung eines Beugungsmaximums bei seinen Untersuchungen an kolloidalem Gold.

Mit einem theoretisch besser fundiertem Ansatz, der aus der Theorie der Flüssigkeiten und Gase von BORN und GREEN abgeleitet ist, erhält FOURNET [26] eine Beziehung für  $I(h)$ , in der direkt die Potentialfunktion der untersuchten Partikel eingeht. Setzt man hier eine solche ein, die außerhalb des Teilchens den Wert Null hat (keine Wechselwirkung), so erhält man

$$I(h) = w \varrho_0^2 V v \Phi^2(u) \frac{1}{1 - 8 w k \Phi(2u)} \quad (23)$$

wobei  $k \approx 1$  ist. Diese Formel stellt eine bessere Näherung im Vergleich zum DEBYESchen Ansatz (21) dar. Allgemein läßt sich folgendes sagen:

1. Die Annahme vernachlässigbarer Wechselwirkung (Potential Null außerhalb der Partikel) Gl. (23) liefert bereits bei kleinen Konzentrationen  $w$  ein starkes Absinken von  $I(0)$ , der experimentell bestimmbare Streumassenradius  $R_s$  ist kleiner als der wirkliche (und zwar bei einer Konzentration  $w = 0,03$  bereits um 40%).

2. Die Annahme einer starken Wechselwirkung (negatives Potentialfeld in unmittelbarer Umgebung der Partikel) nach Gl. (22) oder auch nach dem genaueren Ansatz von FOURNET liefert ein weniger starkes Absinken von  $I(0)$ , nach FOURNET sogar bei entsprechenden Potentialfunktionen ein Ansteigen durch Clusterbildung. Der gemessene Streumassenradius  $R_s$  ist größer als der tatsächliche (bei  $w = 0,03$  nach Formel (22) um etwa 18%).

In der Praxis wird man sich irgendwo zwischen diesen Extremfällen befinden, wobei es von der Natur der zu untersuchenden Stoffe abhängt, wie groß die Tendenz der Abweichung zur einen oder anderen Seite ist. Man kann daher keine Regel aufstellen, ab welcher Konzentration  $w$  ein System nicht mehr wie ein verdünntes behandelt werden kann. Deshalb ist es notwendig, bei einer Auswertung eines verdünnten Systems nach Abschnitt III sich zu vergewissern, ob sich dieses tatsächlich wie ein solches verhält. Dazu macht man am zweckmäßigsten die Untersuchungen bei zwei verschiedenen Konzentrationen, die dann übereinstimmende Ergebnisse zeitigen müssen. Beispielsweise hat FOURNET [14] bei seinen Untersuchungen des Pferde-Hämoglobins gefunden, daß bis zu Konzentrationen von 10% keine Änderung des experimentell bestimmten Streumassenradius  $R_s$  auftritt.

#### c) Die Streuung dichtgepackter Systeme

Ähnlich wie bei den dichtgepackten Atomen Flüssigkeits- und Kristallstrukturen auftreten, bei denen

in Gl. (20) die Funktion  $P(x)$  und damit auch  $a$  mehrere Maxima haben, findet man auch bei glolären Teilchen in dichter Packung flüssigkeitsähnliche und kristallähnliche Strukturen, die mehr oder weniger scharfe Maxima auf der Kleinwinkelstreuarkurve hervorrufen bzw. diese in Ringe oder Reflexe aufspalten. Wegen der mannigfachen Formen, die die Partikel dabei haben können, findet man eine Vielfalt von Streudiagrammen, angefangen von den kubisch dichtesten Kugelpackungen von Globulin [27] mit einer Gitterkonstanten von 123 Å bis zu den parakristallinen Faserstoffen mit mehr oder weniger ausgeprägten Gitterperiodizitäten von ähnlicher Größenordnung.

Die Deutung komplizierter Diagramme ist sehr schwierig. Einen Weg dazu hat HOSEMANN [28] seiner Theorie des idealen Parakristalls gegeben. Die Deutung der Diagramme beschränkt sich dabei auf die Angabe von statistischen Parametern, (z. B. mittlerer Abstand der einzelnen Partikel und seine Schwankungsbreite in den verschiedenen Richtungen des untersuchten Stoffes), wie sie aus der Lage der Maxima der Funktion  $a(h)$  und ihrer Breite entnommen werden können. Ist die Schwankungsbreite der Teilchenabstände (und damit in einem dichten System auch die der Teilchendurchmesser) sehr groß, so ver schwimmen die Maxima von  $P(x)$  und entsprechen von  $a(h)$  immer mehr und gehen schließlich ganz verloren. Was jedoch erhalten bleibt, ist das Minimum  $P(x) = 0$  für kleine  $x$ -Werte bis zu einem  $x_0$ , der der Durchmesser der kleinsten vorhandenen Teilchen entspricht. Dieses Minimum bewirkt, daß  $a(h)$  bei polydispersen dichten Systemen niemals im ganzen Winkelbereich den Wert 1 erhält, also immer noch von Einfluß ist. Die Theorie von HOSEMANN [29] zeigt, daß ab einem bestimmten Verhältnis von Polydispersitätsgrad  $g$  zur Volumenkonzentration  $w$  dieser Einfluß vernachlässigbar ist, daß man dann wie in einem verdünnten polydispersen System rechnen kann. Da aber dieses Verhältnis  $g/w$  im vornherein nicht bekannt ist, kann man allein aus der Tatsache, daß die Intensitätskurve keine Andeutung eines Maximums besitzt, nicht auf das Vorliegen eines genügend großen Verhältnisses  $g/w$  schließen.

So erklären sich die unterschiedlichen Ergebnisse bei der Deutung der Kleinwinkelstreuung von Cellulose-Präparaten. HOSEMANN [30] errechnete unter Vernachlässigung des Einflusses der Abstandsstatistik eine ziemlich hohe Polydispersität seiner Präparate, während KRATKY, POROD und Mitarbeiter [31] unter Annahme einer bestimmten Teilchenform (Blättchen) die Abstandsstatistik dieser Blättchen erhielten, die auf eine geringere Schwankung der Blättchendicken schließen läßt. Neuere Untersuchungen an verdünnten Systemen von Cellulosepräparaten [32] zeigen, daß die Annahme der geringen Polydispersität berechtigt ist.

#### V. Die Kleinwinkelstreuung von Inhomogenitäten in Metallen und Legierungen

Bezeichnet man mit  $\varrho_m$  die mittlere Elektronendichte in einem Festkörper, so kann die tatsächliche Elektronendichteverteilung dargestellt werden durch

$$\varrho(x) = \varrho_m + \eta(x)$$

wobei  $\eta(x)$  die Abweichung der Dichteverteilung von ihrem Mittelwert darstellt, für die  $\int \eta(x) dv_x = 0$  gilt.

Man findet dann die folgenden Beziehungen

a) für das Faltungsquadrat

$$\rho_T(x) = Q(x) - Q_v(x) = \varrho_m^2 V + \tilde{\eta}(x) - \varrho_m^2 V, \\ = \tilde{\eta}(x),$$

b) für die Integralintensität

$$\int I(h) dv_h = Q_T(o) = (\bar{\varrho}^2 - \varrho_m^2) V \quad (24) \\ = \eta^2 V,$$

c) für den Grenzwert der Intensität bei kleinen Winkeln [s. Gl. (19)]

$$\lim I(o) = (\bar{\eta}_a^2 - \eta_a^2) V / v_a. \quad (25)$$

der letzten Beziehung ist  $\eta_a = \int_{v_a} \eta(x) dv_x$  die über ein beliebiges in  $V$  liegendes Volumen  $v_a$  integrierte Funktion,  $\bar{\eta}_a$  und  $\eta_a^2$  sind dann die entsprechend genommenen Mittelwerte dieser Funktion (bzw. des Quadrates) für alle möglichen Volumina  $v_a$  in  $V$ . Die Größe von  $v_a$  ist genau wie in Gl. (19) gegeben durch das Auflösungsvermögen der Kleinwinkelkammer.

Folgende Fälle sind bisher untersucht worden:

### 1. Inhomogenitäten der Atomverteilung in Mischkristallen

Finden in Substitutionsmischkristallen Entmischungen derart statt, daß in manchen Gitterbereichen eine andere Konzentration von Atomen der Sorte A herrscht als in ihrer Umgebung, und haben diese Gebiete einen Durchmesser von 20 bis 200 Å, so stellt sich ihr Vorhandensein durch eine Kleinwinkelstreuung bemerkbar. Solche Entmischungszonen, die nach ihren Entdeckern den Namen GUINIER-PREYON-Zonen erhalten haben, spielen bei der Aushärtung gewisser Legierungen eine wesentliche Rolle. Als Beispiel seien hier die aluminiumreichen Mischkristalle der Systeme Aluminium-Kupfer und Aluminium-Silber angeführt. Bei der ersteren werden die Entmischungszonen von einatomaren Schichten von Kupferatomen parallel zu den Würfebenen des Kristallgitters gebildet [33]. Auf Kleinwinkelaufnahmen von Einkristallen sieht man schmale Intensitätsstreifen, die von  $h = 0$  in Richtung der Würfebenen-Normale verlaufen. Sie setzen sich bis in das Weitwinkelgebiet fort, wobei der dortige Intensitätsverlauf nähere Angaben über die Struktur dieser Zonen ermöglichte.

Schwieriger ist der Fall bei der Aluminium-Silberlegierung. Hier sind die Zonen voluminös, die Streuerscheinungen bleiben auf die nächste Umgebung des Primärstrahles beschränkt. Man findet dort einen Beugungsring um den Primärstrahl, unabhängig von der Kristallorientierung [34]. Die Intensität sinkt um Winkel  $h = 0$  hin auf den Wert Null ab. Nach Gl. (25) bedeutet dies, daß in Volumina  $v_a$  mit etwa 1000 Å Durchmesser (entsprechend dem Auflösungsvermögen der Kammer) die mittlere Abweichung  $\eta_a$  der Elektronendichteverteilung von ihrem Mittelwert ebenfalls gleich Null sein muß. Die mittlere Elektronenkonzentration in diesen Volumina bleibt also erhalten, jeder entstehende silberreiche Komplex muß demnach ein entsprechendes silberarmes Gebiet in seiner Umgebung zurücklassen. Die FOURIERTRANS-

formation der Intensitätsverteilung liefert das Faltungsquadrat<sup>1</sup> von  $\eta(x)$ , dessen Verlauf ein Maß für die mittlere Wahrscheinlichkeit  $P(x)$  ist, in einem Abstand  $x$  von einem Silberatom wiederum ein Silberatom zu finden [35]. Hieraus kann man einen mittleren Durchmesser der Silberkomplexe sowie einen solchen für die an Silber verarmte Umgebung bestimmen, die in der Größenordnung von 50 bis 100 Å liegen [36]. Jedoch ist es nicht möglich, nähere Angaben über die Konzentrationsverteilung der Silberatome zu machen, insbesondere die Absolutwerte der Silberkonzentration in den Zonen zu bestimmen, da nicht bekannt ist, wie groß die Anzahl der Entmischungszonen bzw. deren Volumenanteil  $w$  ist. Man kann lediglich aus der Integralintensität die Größe  $\bar{\eta}^2 = \bar{\varrho}^2 - \varrho_m^2$  bestimmen, die ein Maß für die Entmischung im Kristall ist [37].

### 2. Inhomogenitäten in verformten Metallen

Bei Untersuchungen an stark verformten Metallen haben J. BLIN und A. GUINIER [38] eine Kleinwinkelstreuung festgestellt, aus der sie einen Streumassenradius  $R_s \approx 6$  Å errechnen. Die Streuintensitäten sind sehr klein, sie nehmen zu kleinen Winkeln hin ständig zu. Die Autoren vermuten, daß submikroskopisch kleine Löcher im Material, die bei der Verformung entstehen, für die Streuung verantwortlich sind. Neuere Rechnungen von SEEGER [39] zeigen jedoch, daß die bei der Verformung entstehende große Zahl von Versetzungen ebenfalls als Ursache für die Kleinwinkelstreuung angesehen werden kann. Eine Versetzung hat nämlich nicht, wie bisher angenommen wurde [40], die gleiche mittlere Elektronendichte  $\varrho_m$  wie ein ungestörtes Gitter, sondern vielmehr eine Elektronendichte  $\bar{\varrho} < \varrho_m$ . Demzufolge liefert eine Versetzung ebenfalls eine Streuung, die ihren Maximalwert beim Winkel Null hat. Eine eindeutige Erklärung der Beugungserscheinung von verformten Metallen steht also noch aus.

## VI. Zur Methodik der Kleinwinkelstreuung

Zur praktischen Anwendung der hier dargelegten Methoden benötigt man eine gute Kleinwinkelkammer. Viele Typen sind entwickelt worden, die meisten von ihnen liefern auf Grund der geometrischen Verhältnisse eine Verzerrung des Beugungsdiagramms, da aus Intensitätsgründen mit einem spaltförmigen statt mit einem punktförmigen Primärstrahl gearbeitet wird. Einen guten Überblick über die bestehenden Aufnahme- und Korrekturmethoden gibt das Buch von GUINIER und FOURNET [15] sowie ein zusammenfassender Bericht von HOSEMANN [28b], denen auch weitere Einzelheiten über die Theorie der Kleinwinkelstreuung zu entnehmen sind. Desgleichen sind die Bücher von KLUG und ALEXANDER [41] sowie PEISER, ROOKSBY und WILSON [42] zu nennen, in denen sich Kapitel über Kleinwinkelstreuung befinden. Nachzutragen ist hier lediglich eine neue Kammer von KRATKY [43], die sich durch einfache Konstruktion sowie Störstrahlenfreiheit bis zu einem Auflösungsvermögen von über 1000 Å (bei Verwendung von Kupferstrahlung) auszeichnet, sowie ein Gerät von GEROLD [44], das auf geometrischem Wege die vorhin genannten Verzerrungen zu eliminieren gestattet.

<sup>1</sup> Das Faltungsquadrat zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die ausgezogene Kurve in Abb. 11.



Die Kammer von KRATKY benutzt einen spaltförmigen Primärstrahl und beschränkt sich auf die Aufnahme des Beugungsdiagramms nur auf einer Seite vom Primärstrahl. Bei den bisher üblichen Kammer wurde der Primärstrahl durch zwei Spalte  $S_1$  und  $S_2$  begrenzt (Abb. 13a), während ein dritter Spalt  $S_3$  dafür sorgte, daß die an der Blende  $S_2$  entstehende

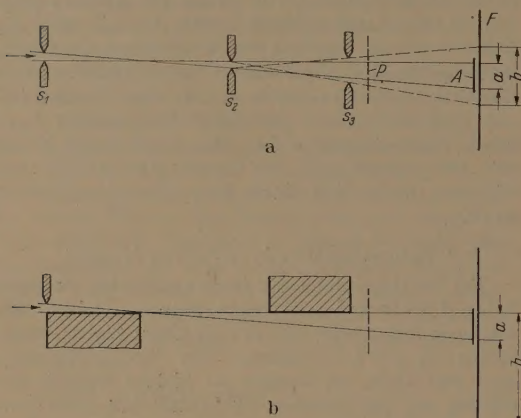


Abb. 13. Zum Aufbau der KRATKYschen Kammer. a) Strahlengang in einer gewöhnlichen Kammer; b) Strahlengang in der KRATKYschen Kammer. Schematische Skizzen, die Dimension quer zur Strahlrichtung ist stark vergrößert.  $P$  = Präparat;  $A$  = Primärstrahlfänger;  $a$  = Breite des Primärstrahles;  $b$  = durch Blendenstreuung verseuchtes Gebiet;  $F$  = Filmebene.

Blendenstreuung abgefangen wurde. Die Blende  $S_3$  darf den Primärstrahl nicht berühren, ihr Spalt sollte jedoch so eng wie möglich sein, damit die durch die Blendenstreuung verseuchte Zone  $b$  möglichst klein bleibt. Die Kammer von KRATKY (Abb. 13b) begrenzt den Primärstrahl auf einer Seite durch polierte Flächen, die genau in einer Ebene liegen. Dadurch wird die oberhalb des Primärstrahles liegende Seite völlig frei von Blendenstreuung gehalten, und man

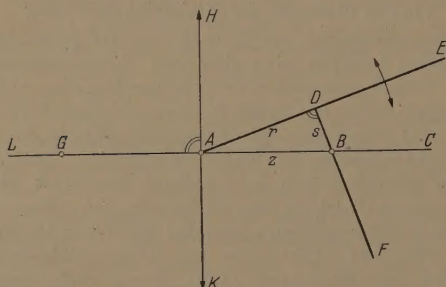


Abb. 14. Schematische Skizze des Entzerrungsgerätes von GEROLD.

kann bis auf wenige Winkelminuten an den Primärstrahl heran völlig einwandfrei die Streuung des Präparates  $P$  messen.

Die Benutzung eines spaltförmigen Primärstrahles (wie beispielsweise bei der eben beschriebenen Kammer) bewirkt, daß eine ursprünglich rotationssymmetrische Intensitätsverteilung  $I(r)$  um einen punktförmigen Primärstrahl völlig verzerrt wird. Man mißt dann auf dem Äquator des Films eine Intensität  $U(z)$ , und es entsteht die Aufgabe, aus  $U(z)$  die gesuchte Verteilung  $I(r)$  zu bestimmen. Wie verschiedene Autoren [45], [44] gezeigt haben, treten bei dieser Transfor-

mation Integrale der Form

$$\int_r^{z_0} \frac{U'(z)}{z} \cdot \frac{z}{\sqrt{z^2 - r^2}} dz$$

auf<sup>1</sup>, wobei  $U'(z)$  die erste Ableitung von  $U(z)$  ist. Bei dem von GEROLD konstruierten Gerät umfaßt ein Fahrstift die Kurve  $U'(z)/z$ , beschreibt also g

phisch das Integral  $\int_r^{z_0} \frac{U(z)}{z} dz$ . Diese Bewegung wird durch einen Mechanismus auf einen Planimeterarm dergestalt übertragen, daß dieser die Integration ausführt.

Abb. 14 bringt eine Prinzipzeichnung des Gerätes. Der Arm LAC liegt horizontal in Richtung der Achse der Kurve  $U'(z)/z$ . Der Punkt  $B$  kann sich längs  $AC$  bewegen, er ist der Fahrstift, der die Kurve umfährt. Der Punkt  $G$  kann sich längs der Linie  $AL$  bewegen und führt das Planimeter. Der Arm  $AE$  um den Punkt  $A$  drehbar gelagert und besitzt einen einstellbaren Abstand  $r = AD$  den Arm  $DBF$ . Wesentlich ist, daß  $DF$  ebenfalls vom Punkt  $B$  des Fahrstiftes geführt wird. Bewegt sich nun der Fahrstift um eine Strecke  $dz$  längs  $AC$  nach rechts, so dreht sich der Arm  $AE$  nach links, wobei sich die Strecke  $s = DB$  um den Betrag  $ds = z/\sqrt{z^2 - r^2} \cdot dz$  ändert. Das ist aber gerade der Betrag, um den sich die Planimeterführung  $G$  auf  $AL$  nach rechts bewegen muß. Dies läßt sich sehr leicht durch einen Schnurzug von über  $D$  und  $A$  nach  $G$  erreichen. Das ganze Gerät ist in der zu  $LAC$  senkrechten Richtung  $HAK$  fahrbar.

**Literatur.** [1] DEBYE, P.: Ann. Physik 46, 809 (1915). — [2] HOSEMAN, R. und S. N. BAGCHI: Acta crystallogr. 749 (1952). — [3] HOSEMAN, R.: Z. Elektrochem. 58, 2 (1954). — [4] HOSEMAN, R. und D. JOERCHER: Z. Physik 131, 200 (1954). — [5] POROD, G.: Kolloid-Z. 125, 83 (1951), 1251 (1952). — [6] KRATKY, O., G. POROD u. A. SEKORA u. B. PALETTA: J. Polymer Science 14, 163 (1955). — [7] KRATKY, O. und I. PILZ: Z. Naturforsch. 10 b, 389 (1955). — [8] KRATKY, O., I. PILZ und A. SEKORA: Z. Naturforsch. 10 b, 5 (1955). — [9] GUINIER, Ann. Phys. 12, 161 (1939), J. chim. phys. 40, 133 (1943). — [10] SCHMIDT, P., P. KAESBERG und W. W. BEEMAN: Biochim. et Biophysica Acta 14, 1 (1954). — [11] YUDOWITCH, K. L.: J. appl. Phys. 20, 174 (1949). — [12] YUDOWITCH, K. L.: J. appl. Phys. 22, 214 (1951). — [13] DANIELSON, W. E., L. SHENFEL und J. W. M. DuMOND: J. appl. Phys. 23, 860 (1952). — [14] KRATKY, O. und A. SEKORA: Naturw. 31, 46 (1943). — KRATKY, O.: Monats. Chem. 76, 325 (1947). — [15] FOURNET, G.: Bull. Soc. fr. minéral. et crist. 74, 39 (1951). — [16] GUINIER, A. und FOURNET: Small-Angle Scattering of X-Rays, John Wiley and Sons, New York 1955. — [17] POROD, G.: Acta phys. Austriaca 2, 255 (1948). — [18] KRATKY, O.: Naturw. 4, 237 (1955). — [19] SHULL, C. G. und L. C. ROESS: J. appl. Phys. 18, 295 (1947). — [20] HOSEMAN, R.: Z. Physik 111, 751 (1939), 114, 133 (1939). — [21] ZERNICKE, F. und J. PRINS: Z. Physik 41, 184 (1927). — [22] DEBYE, P. und L. MENKE: Erg. Techn. Röntgenkunde 2, 1 (1931). — [23] KRATKY, O.: Österr. Chemiker-Ztg. 54, 193 (1953). — [24] G. POROD und H. RUCK: Kolloid-Z. 133, 16 (1953). — [25] GEROLD, V.: Z. Elektrochem. 60, 405 (1956). — [26] DEBYE, P.: Z. Physik 28, 135 (1927). — [27] GINGRICH, N. S. und B. WARREN: Phys. Rev. 46, 248 (1934). — [28] FOURNET, G. Compt. Rend. 228, 1421 u. 1801 (1949). — [29] KRATKY, O.: Acta crystallogr. 293 (1951). — [30] CROWFOOT, D. und I. FANKUCHEN: Naturw. 141, 522 (1938). — [31] HOSEMAN, R.: Z. Physik 128, 4 (1950). — [32] der exakt. Naturw. 24, 142 (1951). — [33] HOSEMAN, R.: Kolloid-Z. 117, 13 (1950). — [34] HOSEMAN, R.

<sup>1</sup> Für den Fall des unendlich langen Primärstrahles lautet die Beziehungen

$$U(x) = 2 \int_0^\infty J(\sqrt{x^2 + t^2}) dt \text{ und } J(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{U(t)}{t} \cdot \frac{t}{\sqrt{t^2 - r^2}} dt$$



Elektrochem. 46, 535 (1940). Kolloid-Z. 119, 129 (1950). —  
JANISCHITZ-KRIEGL, H., O. KRATKY und G. POROD: Elektrochem. 56, 146 (1952). — [32] KRATKY, O. und G. POROD: Elektrochem. 58, 918 (1954). KRATKY, O. und H. SEMER: Angw. Chem. 67, 603 (1955). — [33] GEROLD, V.: Metallkde. 45, 593 und 599 (1954). — [34] GUINIER, A.: Phys. Radium 8, 124 (1942). Physica 15, 148 (1949). — WALKER, C. B. und A. GUINIER: Acta Met. 1, 568 (1953). — BELBROCH, B. und A. GUINIER: Acta Met. 3, 370 (1955). — GEROLD, V.: Z. Metallkde. 46 623 (1955). — [38] BLIN, J. A. GUINIER: Compt. Rend. 233, 1288 (1951). Compt. Rend. 236, 2150 (1953). — [39] SNEGER, A.: Acta Met. 4, (1956), Naturforschg. — [40] DEXTER, D. L.: Phys. Rev. 90, 7 (1953). — [41] KLUG, H. P. und L. E. ALEXANDER:

X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, Chapman and Hall, London 1954. — [42] PREISER, H. S., H. P. ROOKSBY und A. J. C. WILSON: X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials. The Institute of Physics, London, 1955. — [43] KRATKY, P.: Kolloid-Z. 144, 110 (1955). — [44] GEROLD, V.: Acta Crystallogr. — [45] GUINIER, A. und G. FOURNET: J. Phys. Radium 8, 345 (1947). KRATKY, O., G. POROD und L. KAHOVEC: Z. Elektrochem. 55, 53 (1951).

Dr. VOLKMAR GEROLD,  
Institut für Metallphysik  
am Max-Planck-Institut für Metallforschung,  
Stuttgart.

## Buchbesprechungen

Pluvine, Ph.: *Éléments de Mécanique Quantique*. Paris: Masson & Cie. 1955. XII und 547 Seiten. sfrs 4600.—.

Im Vorwort gibt uns der Verfasser ausführlich darüber Auskunft, welchen Zweck er mit seinem Buch verfolgt. Mit großer Offenheit spricht er seine Ansicht über angebliche Mängel des Physik-Unterrichts an den französischen Universitäten aus. Er hebt die Kluft hervor zwischen dem Inhalt des Unterrichts und derjenigen Physik, die in den Forschungszentren der Kulturländer wirklich getrieben wird. Der Verfasser gesteht folgendes: Nachdem er das höchste Universitätsdiplom in Physik erworben hatte, und auf dem Gebiet der Theoretischen Physik arbeiten wollte, wäre er zu bitteren Erkenntnis gelangt, daß er sein Studium von einem sehr niedrigen Niveau aus hätte neu beginnen müssen. Er meint auch, daß seine Kameraden von der Experimentalphysik, besonders wenn sie auf den Gebieten der Atom- oder Kernphysik arbeiten wollten, nicht besser daran wären. Er hebt zu, daß es einzelne höchst fähige Universitätslehrer gebe und daß die Verhältnisse sich in den letzten 15 Jahren teilweise, aber nicht allgemein, gebessert hätten.

Als Hauptzweck des vorliegenden Buches bezeichnet es uns der Verfasser, einen Beitrag zur Verbesserung des Universitätsunterrichts in Physik zu leisten. Der Stoff des Buches solle im 2. Jahr der „Licence“ d. h. im 3. Jahr des Physik-Studiums in einfacher Form behandelt und im folgenden „3. Zyklus“ vervollständigt und vertieft werden.

Das Buch enthält die nichtrelativistische Quantenmechanik des Ein- und Mehrkörperproblems mit vielen Anwendungen und die halbklassische Theorie der Strahlung. Sein Inhalt ist daher im Großen und Ganzen übereinstimmend mit dem anderer moderner Lehrbücher der Quantenmechanik.

Die mathematischen Voraussetzungen sind nur die üblichen; die notwendigen Definitionen und Sätze aus der Theorie der Operatoren, Matrizen, Spinoren und speziellen Funktionen werden in rein mathematischen Abschnitten behandelt. Die Gleichungen von HAMILTON und von HAMILTON-JACOBI werden vorausgesetzt, die Grundlagen der klassischen statistischen Mechanik aber ziemlich ausführlich entwickelt.

Die Eigenarten des Buches sind vor allem die folgenden: Zunächst wird die Theorie der Systeme von 1 Freiheitsgrad vollständig durchgeführt und angewandt. Diese Kapitel nehmen etwa ein Drittel des Buchumfanges ein. Dies mag vom didaktischen Standpunkt aus gut sein, führt aber doch zu recht vielen Wiederholungen. Wohl ebenfalls aus didaktischen Gründen wird bei speziellen Problemen oft die klassische und die quantentheoretische Behandlung nebeneinander gestellt.

Die Ableitungen sind meist von vorzüglicher Klarheit und bieten oft einen ästhetischen Genuß.

Die Verdienste von L. DE BROGLIE um die Wellenmechanik werden besonders hervorgehoben, ohne aber die Verdienste der andern Pioniere der Quantentheorie zu schmälern.

Vielfach wird auf die Originalliteratur oder auf andere Bücher verwiesen, besonders auch auf deutsche Lehrbücher der Handbuchartikel (SOMMERFELD, R. BECKER, HERZFELD, BETHE).

Bei einem Vergleich mit modernen in deutscher oder englischer Sprache erschienenen Lehrbüchern der Quantenmechanik ähnlichen Umfangs (z. B. DÖRING, BLOCHINZEW, CHIFF) kann man neben vielen Verschiedenheiten, deren

Beurteilung eine Frage des Geschmacks ist, wohl als Vorzug des vorliegenden Buches seine Reichhaltigkeit in den Anwendungen auf spezielle Probleme feststellen. Die originellen Züge des Buches dürften aber wohl kaum ausreichen, um zu einer wesentlichen Verbreitung in Deutschland neben den andern guten Darstellungen der Quantenmechanik zu führen.

G. HETTNER.

*Photographie et Cinematographie Ultra-Rapides*. Berichte des 2. internationalen Kongresses in Paris 1954. Herausgegeben von P. NASLIN u. J. VIVIE. Paris: Dunod-Verlag 1956. XXVIII u. 455 S. Großquart mit zahlreichen zum Teil farbigen Abbildungen. Ganzl. 6000 Frs.

Die heute vielfach durch Unterstützung der Unesco sehr verbilligten ausführlichen Berichte über internationale Tagungen gehören zu den wichtigsten Informationsquellen, welche die Handbücher und Monographien aufs beste ergänzen. So bringt der prächtig (auch mit Farbbildern) ausgestattete Band einen umfassenden Überblick über den heutigen Stand der Kurzzeitphotographie und Überschallkinematographie. Die erste Vortragsfolge bringt geeignete Lichtquellen für Einzelblitze und Blitzfolgen. Eine vollkommene Lösung stellt die Belichtung durch den kurz aufleuchtenden Brennpunkt einer Kathodenstrahlröhre dar (Belichtungszeit  $10^{-8}$  sec.). Sie ist durch Kinaufnahmen z. B. der Ausbreitung eines auf eine Glasplatte auffallenden Wassertropfens illustriert. Auch die Gleitfunkenlichtquelle und die Röntgenblecheinrichtungen (im 2. Teil behandelt) sind bemerkenswert. Der 3. Teil ist der Kerrzelle als Kurzzeitverschuß gewidmet, der 4. den mechanisch-optisch arbeitenden Schnellkinaufnahmegeräten. Im 5. Teil werden die Anordnungen behandelt, bei denen das Bild in einzelne Elemente zerlegt wird. Im 6. Teil werden die geeigneten Emulsionen besprochen, im 7. die technische Ausführung intensiver Lichtquellen. Vom 8. Teil an kommen die Anwendungen (Metallbearbeitung, Ballistik, Stoß- und Bruchvorgänge, Schlierenaufnahme, biologische Vorgänge, Schweißprozesse und Zerstäubung). Alle diese Dinge werden durch prachtvolle Aufnahmen illustriert, deren Beschreibung nur ein schwaches Abbild geben würde. Wer immer mit Kurzzeitphotographie zu tun hat, wird aus diesem Kongreßbericht das neueste entnehmen.

G. Joos.

Evans, R. D.: *The Atomic Nucleus*. New York — Toronto — London: McGraw-Hill 1955. VIII, 972 Seiten und zahlreiche Abbildungen. Ganzleinen £ 5.9.

Während es in der Kernphysik für jedes Teilgebiet ausgezeichnete Monographien gibt, die zusammen eine kleine Bibliothek füllen, fehlte es an einem zusammenfassenden Lehrbuch höherer Stufe, das etwa einem Lehrbuch der Hüllenphysik wie SOMMERFELDS Atombau und Spektrallinien entspricht. Diese Lücke ist nun durch das vorliegende Werk ausgefüllt. Die Anordnung des Stoffes ist ganz nach den Gesichtspunkten der Kernphysik durchgeführt, wobei die theoretischen Hilfsmittel jeweils dort, wo sie gebraucht werden, kurz entwickelt werden. So wird z. B. im II. Kapitel „Radien der Kerne“ der Gamow-Berg erläutert. Zu diesem Zweck wird hier die nichtrelativistische SCHRÖDINGER-Gleichung und das Unbestimmtheitsprinzip auseinandergesetzt. So erfordert das Buch, wenigstens im Prinzip, keine anderen Vorkenntnisse als die einfache Mathematik und einiges physikalisches Denkvermögen. Die ein-



zelen Kapitel behandeln: Kern-Ladung, -Größe, -Masse, -Momente und ihre Folgen, -Statistik (hier ist der vielfach mysteriös erscheinende Begriff der Parität als eine Eigenschaft der Wellenfunktion klar herausgestellt), Isotopenhäufigkeit, System der Kerne, Bindungsenergie, Kernkräfte, Kernmodelle, Kernreaktionen und ihre Wirkungsquerschnitte, radioaktiver Zerfall,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spektren, Ionisierung durch Strahlen, Streu- und Absorptionsvorgänge, Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Kernen, statistische Schwankungen. In 4 größeren Anhängen wird die THOMSON-Streuung, Transformation des Koordinatensystems (Schwerpunkt-Labor), ausführliche wellenmechanische Behandlung der Potentialschwelle und relativistische Mechanik behandelt. Es wird vielleicht ein Kapitel über Mesonen vermißt, diese aber sind gemäß dem Prinzip, daß die Kerneigenschaften und -Vorgänge die Stoffeinteilung bestimmen, auf die entsprechenden Abschnitte aufgeteilt. Ein sehr reiches Literaturverzeichnis ist für dieses Buch fast als selbstverständlich zu bezeichnen. Besonders anregend sind die jedem Abschnitt angefügten Aufgaben, deren Lösungen allerdings, wie in allen amerikanischen Lehrbüchern, nicht angegeben sind.

Wer ernstlich die Kernphysik erarbeiten will, der greife zu diesem Buch und lese nicht nur den Text, sondern löse auch die Aufgaben: freilich, die experimentelle Erfahrung wird ihm damit nicht geschenkt.

G. Joos.

**Borgnis, F. E. und Ch. H. Papas: Randwertprobleme der Mikrowellenphysik.** Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer 1955, XV, 266 S. mit 75 Textabb. Ganzl. DM 48,—.

Das Buch befaßt sich mit einer Methode zur angenäherten Lösung solcher Beugungs- und Strahlungsprobleme der Mikrowellenphysik, bei denen strenge Lösungen nicht existieren oder nur sehr umständlich und schwierig zu gewinnen sind. Diese Näherungsmethode, die von SCHWINGER 1944 angegeben wurde, ist immer dann anwendbar, wenn die gesuchte Größe als eine Art von Mittelwert, evtl. als Integral über eine Randfläche oder Randkurve darstellbar ist. Es handelt sich bei diesem Problem also nicht um die möglichst genaue Berechnung z. B. der Feldverteilung selbst, sondern um die Ermittlung von Größen, die durch Integrationen dieser Feldverteilung über bestimmte Flächen daraus abgeleitet wurden, z. B. dem Streuquerschnitt eines beugenden Zylinders, der Abschlußwert einer Leitung, den Transmissionskoeffizienten einer Blende, die Eingangsimpedanz einer Antenne usw. Befindet sich in dieser Integralgleichung unter dem Integral neben dem bekannten Kern, (der fast immer aus einer GREENSchen Funktion hergeleitet werden kann), noch eine unbekannte Funktion, die man kennen möchte, um die Integralgleichung streng aufzulösen, z. B. wie die Stromverteilung auf der Oberfläche eines Leiters, so wird diese Funktion durch einen angenäherten plausiblen Verlauf ersetzt, aber das Integral wird vorher nach dem Vorschlag von SCHWINGER in den „stationären“ Zustand gebracht, d. h. invariant gemacht gegenüber einer kleinen Variation dieser unbekannten Funktion, was immer möglich ist. Es lassen sich nach diesem Verfahren mit recht rohen Näherungen erstaunlich gute Annäherungen des Resultats an den strengen Wert erreichen.

Das Buch gibt eine systematische Einführung in die Anwendung dieses Verfahrens für sehr verschiedene Mikrowellenprobleme. Die Anwendung für andere Gebiete wie Mechanik und Quantentheorie ist analog.

Ein kurzer Überblick über die behandelten Probleme ergibt: Streuung elektromagnetischer Wellen am Kreiszylinder, die offen abstrahlende koaxiale Leitung mit Schirm am Ende, unstetiger Übergang zwischen zwei koaxialen kreiszylindrischen Leitungen, kapazitive und dazu induktive Blende im rechteckigen Hohlleiter, Grenzfrequenz von zylindrischen Hohlleitern beliebigen Querschnitts, Eigenfrequenzen von Hohlraumresonatoren beliebiger Gestalt, Weitwinkelkonussantennen und die zylindrische Antenne bis zur HALLÉNSchen Integralgleichung dieser Antenne.

Vorausgesetzt wird nur die Kenntnis der MAXWELLSchen Theorie und der klassischen Behandlung der Wellengleichung, dagegen nicht die Kenntnis von Integralgleichungen. Die GREENSche Funktion wird sowohl für den skalaren als auch für den vektoriellen Fall für die verschiedenen Anordnungen ausführlich erläutert.

Das Buch stellt nach Meinung des Referenten eine sehr wertvolle Bereicherung des deutschen Schrifttums dar. Es ist den Verfassern sehr zu danken, daß sie sich die große Mühe ge-

macht haben, die für uns fast unzugänglichen und nicht leicht lesbaren Arbeiten J. SCHWINGERS und seiner Nachfolger sammeln und in eine Form zu bringen, die es nunmehr jeder Leser möglich macht, diese elegante und so notwendige Methode auch selbst anzuwenden. Besonders wertvoll ist auch das Literaturverzeichnis, das zweckmäßig die Zitate an den Stellen bringt, wo sie für genaue Orientierung erwünscht sind.

W. O. SCHUMANN.

**Flügge, J.: Leitfaden der geometrischen Optik und Optikkreuzrechnens.** Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1955, 202 S. u. 119 Fig. Ganzleinen DM 19,80.

Es ist schon mehrfach gesagt worden: „Ein Lehrbuch der geometrischen Optik muß erst noch geschrieben werden. Nun, das vorliegende Buch erfüllt hinsichtlich des Aufbaus und der ausgewogenen Stoffauswahl alle Forderungen, die man billigerweise an ein einführendes Lehrbuch stellen kann. Reel geschickt werden z. B. die Blenden nicht durch allgemeine Betrachtungen, sondern an Hand konkreter Beispiele eingeführt und dann die allgemeinen Gesetze besprochen. (Deduktive Ableitung aller optischen Beziehungen aus allgemeinen Prinzipien ist es, was die meisten Bücher zwar für den Fachmann ästhetisch, für den Anfänger aber unlesbar macht. Ausgezeichnet sind die photometrischen Gesetze herausgearbeitet. Die Bildfehler 3. Ordnung sind elementar und damit durchsichtig abgeleitet. Besonders wertvoll ist das Beispiel eines völlig durchgerechneten Strahlenganges eines photographischen Triplett. Wenn für eine Neuauflage eine Anregung erlaubt sei, so ist es die explizite Behandlung der Bildgrößen unendlich ferner, im Winkelmaß gemessener Objekte, weil hier die abenteuerlichsten Vorstellungen verbreitet sind.

G. Joos.

**Schulz-Methke, H. D.: Photoelemente und Kristallphotozellen.** Berlin: J. Schneider 1955, 144 S. u. 125 Abb. Kart. DM 7,50.

Neben einer Zusammenstellung der technischen Ausführung von Photoelementen, Kristallphotozellen und photoelektrischen Geräten liegt das Hauptgewicht auf der Anwendung photoelektrischer Meß- und Schaltanlagen. Lichtmeßtechnik Farb- und Trübungsmessung, spektroskopische Analyse, lichtelektrische Schalt-, Zähl- und Steuergeräte sind einige der behandelten Punkte. Natürlich wurden auch die für den Nichtfachmann stets eindrucksvollen Lichtschranken nicht vergessen. Die für lichtelektrische Messungen gebräuchlichsten Meß- und Registrierinstrumente werden auch gleich erläutert. Bei der Kürze des Buches ein umfangreiches Programm! Leider können die meisten der angeschnittenen Fragen nur recht summarisch behandelt werden, was ganz besonders für die eingangs skizzierten physikalischen Grundlagen gilt. Für ein vertieftes Studium muß der Leser auf die vor dem Inhaltsverzeichnis zusammengestellten ausführlicheren Bücher zurückgreifen. Wer sich aber lediglich einen raschen Überblick über die Eigenschaften und modernen Anwendungsmöglichkeiten von Photoelementen verschaffen will, findet hier eine anschauliche Übersicht.

W. WAIDELICH.

**Espe, W. u. A. Kuhn: Elementare Grundlagen der Kernphysik.** Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig 1955, VIII u. 147 S. u. 43 Abb. Geb. DM 14,—.

Das Buch enthält im Vergleich zu seinem geringen Umfang erstaunlich viel Material zur Kernphysik. Dies wurde dadurch ermöglicht, daß die Ergebnisse meist als gegebene Tatsachen mitgeteilt werden, ohne daß viel darauf eingegangen wird, wie man zu ihnen kam. Es sind daher auch keine Versuchsanordnungen beschrieben. Dafür sind viele Tabellen und Diagramme gegeben, die man selbst in größeren Werken nicht immer findet, z. B. eine Darstellung der  $\alpha$ -Zerfallsenergie aller  $\alpha$ -Strahler als Funktion des Atomgewichtes, wobei die Isotopen sich in verhältnismäßig glatte annähernd gerade Kurven ordnen. Ein breiter Raum ist der Kernspaltung gewidmet. Sehr wertvoll sind die Tabellen über die Toleranzdosen von Strahlen und radioaktiven Isotopen, die einverleibt werden. Endlich sind auch Kurven zur Höhenstrahlung gegeben. Eine Schluß-Tabelle aller Isotopen und ihrer Eigenschaften (ohne Momente) nimmt 34 Seiten ein. Die im Anhang gegebene Übersetzung der wichtigsten Fachausdrücke von Deutsch in Englisch, Französisch und Russisch und umgekehrt, wird vielen Lesern willkommen sein.

G. Joos.